全国高技术重点图书·生物技术领域

生命科学中的微量元素分析与数据手册

主编 王夔 副主编 慈云祥 唐任寰 徐辉碧

中国计量出版社

ISBN 7-5026-1063-4
9 787502 610630 >

从微观世界探索宏观
生命科学，为开拓我国
微量元素的科研領域
作貢献。

陈敏章

一九九〇年

微量元素生理功能的逐一发现，揭开了许多生命的奥秘，使过去难以理解的现象获得了科学的解释。对这一领域的深入研究必将大大提高人类生命的质量，并从而延长人类的预期寿命。

题赠

《生命科学中的微量元素》分析与数据手册

于若木 己巳年仲春

生命科学中的微量元素分析与数据手册

主　编　王　夔

副主编　慈云祥　唐任寰　徐辉碧

图书馆藏

中科院植物所图书馆

S0011895

中国计量出版社

27047

图书在版编目（CIP）数据

生命科学中的微量元素分析与数据手册/王夔主编．－北京：中国计量出版社，1998
ISBN 7－5026－1063－4

Ⅰ．生… Ⅱ．王… Ⅲ．①生物－微量元素－化学分析－手册②生物－微量元素－数据－手册 Ⅳ．Q58－62

中国版本图书馆 CIP 数据核字（98）第 04268 号

内 容 提 要

本书从生物体的元素图谱出发，有针对性地编撰了国内、外生物样品中微量元素的优选分析方法，以及有关临床医学、营养学和卫生学等领域内微量元素研究与实践的最新重要成果。主要内容包括：人体生物元素平衡图谱的构成；痕量分析方法的特点；种态分析；有效分离与富集方法；主、副族对象元素个别灵敏测定及质量控制；正常人组织和体液中的元素含量；食物中的微量元素含量；中草药和矿物药中的微量元素含量；每日必需微量元素摄入量标准；代谢疾病反映的微量元素变化量；生物微量元素最新标准物质等，共分 16 章。

本书是从事医药学、营养学、卫生与毒理学、地方病学、环保、生物、化学、农牧业等学科的师生和科研、检验人员的重要实用工具书，并已列入《全国高技术重点图书》1997 年年度选题。

中国计量出版社出版
北京和平里西街甲 2 号
邮政编码 100013
北京迪鑫印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行
版权所有 不得翻印
*
787mm×1092mm 16 开本 印张 40 字数 966 千字
1998 年 11 月第 1 版 1998 年 11 月第 1 次印刷
*
印数 1—1000 定价：72.00 元

《全国高技术重点图书》

出 版 指 导 委 员 会

主　任： 朱丽兰

副主任： 刘　杲

卢鸣谷

总干事： 罗见龙　梁祥丰

委　员：（以姓氏笔画为序）

王大中　王为珍　牛田佳　王守武　刘　仁
刘　杲　卢鸣谷　叶培大　朱丽兰　孙宝寅
师昌绪　任新民　杨牧之　杨嘉墀　陈芳允
陈能宽　罗见龙　周炳琨　欧阳莲　张兆祺
张钰珍　张效祥　赵忠贤　顾孝诚　谈德颜
龚　刚　梁祥丰

《全国高技术重点图书》

编审委员会

生物技术领域

主任委员： 顾孝诚

委　　员：（以姓氏笔画为序）

陈受宜　邹承鲁　罗见龙　范云六　侯云德

编写人员名单：

主　编：王　夔

副主编：慈云祥　唐任寰　徐辉碧

本书编写人员（按书内容顺序）

王　夔	北京医科大学药学院
唐任寰	北京大学技术物理系
慈云祥	北京大学化学与分子工程学院
周天泽	首都师范大学化学系
邓　勃　陈培榕　李隆弟　罗国安	清华大学分析测试中心
周井炎　高中洪	华中理工大学化学系
徐辉碧　高秋华　黄开勋　易　永	华中理工大学生物物理与生物化学研究所
秦俊法	中国科学院上海原子核研究所

编 者 的 话

自中国计量出版社接连两次出版、发行《生命科学中的微量元素》一书以来，受到广大读者和同行的普遍欢迎与赞许。

为了使生命微量元素积累的丰硕数据及有效分析方法同临床医学、营养卫生、环境科学等实践密切结合起来，更好地帮助和指导人们提高健康水平，中国科学院院士、北京医科大学王夔教授等应约精心调研、汇集并选编成《生命科学中的微量元素分析与数据手册》。其中，各个微量元素的分析方法都是广泛收集、对比后进行优选列入，各类数据表格丰富、翔实、简明、清晰，查用便利。该手册与《生命科学中的微量元素》一书组成生命元素的姊妹篇。本书对从事医药学、营养学、卫生与毒理学、地方病学、环保、生物、化学、农牧业等学科的师生和科研、检验人员都是极重要的实用工具书。

本书各章分别由不同单位的作者按如下次序编写和汇集整理：序（王夔），第一章（唐任寰），第二章和第三章（慈云祥、周天泽），第四章和第五章（邓勃），第六章（陈培榕），第七章（李隆弟），第八章（罗国安），第九章、第十章、第十三章和第十四章（高中洪、周井炎），第十一章和第十二章（高秋华、徐辉碧），第十五章（易永、黄开勋），第十六章（秦俊法、唐任寰）。

本书是国内第一本较完整收集微量元素分析方法和数据的手册。在编写过程中，受到尊敬的微量元素与营养学元老于若木理事长、中科院资深院士梁树权研究员、中科院院士倪嘉缵研究员、北京医科大学吴炳辅教授、中科院生态环境研究中心彭安研究员和王顺荣研究员、北京中医药大学曹治权教授、中国预防医学科学院朱莲珍教授等许多著名专家及读者的热情关怀和鼓励，尤其是中国计量出版社王东宝社长和王朋植副编审始终给予了全力支持和帮助，使得本书得以顺利完成和增辉润色，作者谨向他们致以真诚的感谢。

编者

1998 年 5 月 4 日

序

近年来随着生物无机化学的发展及其在农林牧业、医药卫生、环境科学等方面的广泛应用，人们越来越关心微量及痕量元素的各种物种在生物体内、在生态环境中的作用。这些作用包括有益的和有害的方面。大量事实表明，任何一种元素都有正、负两方面效应。甚至非必需元素在其浓度极低的情况下，也会表现生长促进作用以至免疫促进作用。另外，研究结果还表明不能简单地讨论某种元素的某种生物效应，因为一种元素的化学性质和生物效应都与其以什么物种存在有关。即使我们讨论某化合物的生物效应时，也必须说清它在体内代谢转化中变成哪些物种，以及作用于靶分子和靶部位的物种是什么。由于这种考虑，物种分析（speciation）成为一个极其重要的生物无机化学研究领域。物种分析在生态环境中有同样重要意义。我们还可举出其它问题说明对体内及环境中微量元素及其物种进行分析的重要性。

从应用生物无机化学研究结果来说，我们面对浩如烟海的研究报告，在引用和使用之前必须认真考虑所得结果的适用范围甚至可靠性。在文献中所采用的方法不一，有些结果适用范围不一。必须了解作者用什么方法研究这一问题。另一方面，当我们需要选用一种方法去研究某种微量元素及其物种的生物效应时，至关重要的是分析、比较各种方法的适用范围、灵敏度、精密度等等。为了寻找一个合适的方法，必须查阅大量文献，这是我们经常遇到的一个难题。

由于这些原因，人们迫切需要一个收集了有关文献的方法和数据的手册。这本手册，尽量地列出有关微量元素的分析方法和数据。作为一种尝试，它还可能存在一些缺点，特别是一些遗漏，希望读者指出。

王　夔

1997年6月9日

目　录

第一章　关于生物体内的生物元素图谱 …… (1)
第一节　生物元素的由来及功能 …… (1)
一、生物元素的由来 …… (1)
二、生物元素的功能 …… (2)
第二节　元素对生物体作用的规律性 …… (3)
一、s 区和 p 区元素的纵横趋向 …… (4)
二、d 区过渡元素的生物周期关系 …… (4)
三、f 区镧系元素的归属 …… (5)
四、元素生化作用与自然界中的丰度 …… (6)
第三节　人体生物元素平衡图谱的构成 …… (7)
一、从食物链进入体内的元素构成 …… (7)
二、用三维元素周期表俯视体内的“生物元素图谱” …… (8)
参考文献 …… (10)
第二章　生物材料中的痕量分析 …… (11)
第一节　研究对象及研究方法特点 …… (11)
一、研究对象 …… (11)
二、研究方法 …… (12)
第二节　微量元素种态分析 …… (14)
一、种态分析的层次 …… (14)
二、种态分析的流程 …… (15)
三、种态分析参数 …… (17)
四、特定要求的种态分析 …… (17)
第三节　痕量分析的玷污与损失 …… (18)
一、空白 …… (18)
二、玷污 …… (19)
三、损失 …… (22)
第四节　学科研究进展 …… (23)
一、研究基础 …… (23)
二、研究热点 …… (24)
参考文献 …… (25)
第三章　痕量分析方法与分离富集 …… (27)
第一节　痕量分析方法 …… (27)
一、试样的制备 …… (27)
二、试样的处理 …… (29)
三、质量保证 …… (32)
第二节　分离与富集方法 …… (35)
一、分离基础 …… (35)
二、分离与干扰消除的关系 …… (38)

三、主要分离富集技术 …… (40)
四、均相分离——隐蔽 …… (47)
参考文献 …… (52)
第四章 生物样品中痕量元素的测定 …… (53)
第一节 概述 …… (53)
第二节 生物样品中痕量元素测定的要求和困难 …… (53)
第三节 生物测定样品的制备 …… (54)
一、毛发样品制备 …… (54)
二、血样制备 …… (54)
三、尿样制备 …… (55)
四、软组织分析 …… (55)
五、钙化组织分析 …… (55)
六、其它样品 …… (55)
第四节 痕量元素的测定方法 …… (56)
一、分光光度法 …… (56)
二、分子发光分析 …… (57)
三、原子吸收光谱法 …… (59)
四、原子发射光谱法 …… (61)
五、原子荧光光谱分析 …… (64)
六、X 射线荧光分析 …… (65)
七、极谱分析法 …… (69)
八、阳极溶出伏安法 …… (70)
九、电感耦合等离子体-质谱分析 …… (71)
十、中子活化分析 …… (73)
十一、毛细管电泳 …… (74)
十二、离子色谱 …… (76)
第五节 分析方法的评价 …… (77)
一、评价痕量元素测定方法的基本指标 …… (77)
二、各种分析方法的特点和应用范围 …… (79)
第六节 痕量元素测定的质量控制 …… (82)
一、样品采集和测定方法选择 …… (82)
二、空白值控制 …… (82)
三、精密度控制 …… (82)
四、准确度控制 …… (82)
参考文献 …… (83)
第五章 副族生命微量元素 …… (86)
第一节 引论 …… (86)
第二节 所论微量元素的生物化学功能 …… (86)
第三节 维持人体中痕量元素正常浓度水平的重要性 …… (86)
第四节 人体中痕量元素浓度的测定 …… (87)
第五节 痕量钒的测定 …… (88)
一、引言 …… (88)
二、人发中钒的测定 …… (88)

三、体液中钒的测定 ……………………………………………………………… (90)
四、脏器和软组织中钒的测定 ……………………………………………………… (92)
五、钙化组织样品中钒的测定 ……………………………………………………… (93)
第六节　痕量铬的测定 ……………………………………………………………… (95)
一、引言 ……………………………………………………………………………… (95)
二、人发中铬的测定 ………………………………………………………………… (95)
三、体液中铬的测定 ………………………………………………………………… (96)
四、脏器和软组织中铬的测定 ……………………………………………………… (98)
五、钙化组织样品中铬的测定 ……………………………………………………… (99)
第七节　痕量锰的测定 ……………………………………………………………… (99)
一、引言 ……………………………………………………………………………… (99)
二、人发中锰的测定 ………………………………………………………………… (100)
三、体液中锰的测定 ………………………………………………………………… (102)
四、脏器和软组织中锰的测定 ……………………………………………………… (104)
五、钙化组织样品中锰的测定 ……………………………………………………… (107)
六、其它样品中锰的测定 …………………………………………………………… (107)
第八节　痕量铁的测定 ……………………………………………………………… (108)
一、引言 ……………………………………………………………………………… (108)
二、人发中铁的测定 ………………………………………………………………… (109)
三、体液中铁的测定 ………………………………………………………………… (112)
四、脏器和软组织中铁的测定 ……………………………………………………… (115)
五、钙化组织样品中铁的测定 ……………………………………………………… (118)
第九节　痕量钴的测定 ……………………………………………………………… (119)
一、引言 ……………………………………………………………………………… (119)
二、人发中钴的测定 ………………………………………………………………… (120)
三、体液中钴的测定 ………………………………………………………………… (121)
四、脏器和软组织中钴的测定 ……………………………………………………… (124)
五、钙化组织中钴的测定 …………………………………………………………… (126)
六、其它样品中钴的测定 …………………………………………………………… (126)
第十节　痕量镍的测定 ……………………………………………………………… (127)
一、引言 ……………………………………………………………………………… (127)
二、人发中镍的测定 ………………………………………………………………… (127)
三、体液中镍的测定 ………………………………………………………………… (128)
四、脏器和软组织中镍的测定 ……………………………………………………… (130)
五、钙化组织中镍的测定 …………………………………………………………… (133)
第十一节　痕量铜的测定 …………………………………………………………… (134)
一、引言 ……………………………………………………………………………… (134)
二、人发中铜的测定 ………………………………………………………………… (134)
三、体液中铜的测定 ………………………………………………………………… (135)
四、脏器和软组织中铜的测定 ……………………………………………………… (141)
五、钙化组织中铜的测定 …………………………………………………………… (144)
第十二节　痕量锌的测定 …………………………………………………………… (146)
一、引言 ……………………………………………………………………………… (146)
二、人发中锌的测定 ………………………………………………………………… (146)

三、体液中锌的测定…………………………………………………………………………………………(150)
四、脏器和软组织中锌的测定…………………………………………………………………………………(153)
五、钙化组织样品中锌的测定…………………………………………………………………………………(155)
六、其它样品中锌的测定………………………………………………………………………………………(156)
第十三节　痕量钼的测定………………………………………………………………………………………(156)
一、引言……(156)
二、人发中钼的测定……………………………………………………………………………………………(157)
三、体液中钼的测定……………………………………………………………………………………………(158)
四、脏器和软组织中钼的测定…………………………………………………………………………………(160)
五、钙化组织样品中钼的测定…………………………………………………………………………………(162)
六、其它样品中钼的测定………………………………………………………………………………………(162)
参考文献……………………………………………………………………………………………………(162)
第六章　主族生命微量元素…………………………………………………………………………………(167)
第一节　所论元素的生物化学功能……………………………………………………………………………(167)
第二节　痕量氟的测定…………………………………………………………………………………………(167)
一、引言……(167)
二、人发中氟的测定……………………………………………………………………………………………(167)
三、体液中氟的测定……………………………………………………………………………………………(168)
四、脏器和软组织中氟的测定…………………………………………………………………………………(171)
五、钙化组织样品中氟的测定…………………………………………………………………………………(172)
六、其它样品中氟的测定………………………………………………………………………………………(173)
第三节　痕量硒的测定…………………………………………………………………………………………(174)
一、引言……(174)
二、人发中硒的测定……………………………………………………………………………………………(175)
三、体液中硒的测定……………………………………………………………………………………………(177)
四、脏器和软组织中硒的测定…………………………………………………………………………………(180)
五、钙化组织样品中硒的测定…………………………………………………………………………………(182)
六、其它样品中硒的测定………………………………………………………………………………………(183)
第四节　痕量硅的测定…………………………………………………………………………………………(184)
一、引言……(184)
二、人发中硅的测定……………………………………………………………………………………………(184)
三、体液中硅的测定……………………………………………………………………………………………(186)
四、脏器和软组织中硅的测定…………………………………………………………………………………(190)
五、钙化组织样品中硅的测定…………………………………………………………………………………(190)
六、其它样品中硅的测定………………………………………………………………………………………(191)
第五节　痕量碘的测定…………………………………………………………………………………………(192)
一、引言……(192)
二、人发中碘的测定……………………………………………………………………………………………(193)
三、体液中碘的测定……………………………………………………………………………………………(193)
四、脏器和软组织中碘的测定…………………………………………………………………………………(196)
五、钙化组织中碘的测定………………………………………………………………………………………(197)
六、其它样品中碘的测定………………………………………………………………………………………(197)
第六节　痕量锡的测定…………………………………………………………………………………………(199)
一、引言……(199)

二、人发中锡的测定…………………………………………………………………………………(200)
三、体液中锡的测定…………………………………………………………………………………(200)
四、脏器和软组织中锡的测定……………………………………………………………………(203)
五、其它样品中锡的测定……………………………………………………………………………(205)
参考文献……………………………………………………………………………………………(206)
第七章　潜在作用元素 ……………………………………………………………………………(209)
第一节　所论元素的生物化学效应 ………………………………………………………………(209)
第二节　痕量铝的测定 ………………………………………………………………………………(210)
一、引言……………………………………………………………………………………………………(210)
二、人发中铝的测定…………………………………………………………………………………(211)
三、体液中铝的测定…………………………………………………………………………………(213)
四、脏器和软组织中铝的测定……………………………………………………………………(215)
五、钙化组织中铝的测定……………………………………………………………………………(216)
六、其它生物样品中铝的测定……………………………………………………………………(217)
第三节　痕量砷的测定 ………………………………………………………………………………(219)
一、引言……………………………………………………………………………………………………(219)
二、人发中砷的测定…………………………………………………………………………………(221)
三、体液中砷的测定…………………………………………………………………………………(223)
四、脏器和软组织中砷的测定……………………………………………………………………(225)
五、砷的形态分析……………………………………………………………………………………(226)
第四节　痕量硼的测定 ………………………………………………………………………………(229)
一、引言……………………………………………………………………………………………………(229)
二、人发中硼的测定…………………………………………………………………………………(229)
三、体液中硼的测定…………………………………………………………………………………(231)
四、软组织中硼的测定………………………………………………………………………………(233)
五、钙化组织中硼的测定……………………………………………………………………………(234)
六、其它样品中硼的测定……………………………………………………………………………(235)
第五节　痕量锗的测定 ………………………………………………………………………………(237)
一、引言……………………………………………………………………………………………………(237)
二、人发中锗的测定…………………………………………………………………………………(238)
三、体液中锗的测定…………………………………………………………………………………(238)
四、其它样品中锗的测定……………………………………………………………………………(240)
第六节　痕量锂的测定 ………………………………………………………………………………(242)
一、引言……………………………………………………………………………………………………(242)
二、体液中锂的测定…………………………………………………………………………………(242)
三、水样中锂的测定…………………………………………………………………………………(246)
第七节　痕量稀土元素的测定 ……………………………………………………………………(247)
一、引言……………………………………………………………………………………………………(247)
二、人发中稀土元素的测定………………………………………………………………………(249)
三、软组织中稀土元素的测定……………………………………………………………………(251)
四、钙化组织中稀土元素的测定…………………………………………………………………(252)
五、其它样品中稀土元素的测定…………………………………………………………………(252)
第八节　痕量锶的测定 ………………………………………………………………………………(253)
一、引言……………………………………………………………………………………………………(253)

二、人发中锶的测定………………………………………………………………………………（254）
三、体液中锶的测定………………………………………………………………………………（255）
四、软组织中锶的测定……………………………………………………………………………（257）
五、钙化组织中锶的测定…………………………………………………………………………（257）
六、其它样品中锶的测定…………………………………………………………………………（258）
参考文献……………………………………………………………………………………………（259）
第八章　常见有害环境元素………………………………………………………………………（262）
第一节　引论………………………………………………………………………………………（262）
一、常见有害环境元素的毒性……………………………………………………………………（262）
二、常见有害环境元素在人体内的分布…………………………………………………………（262）
三、有害环境元素的螯合促排……………………………………………………………………（263）
第二节　常见有害环境元素的生物化学作用……………………………………………………（264）
一、镉的生物化学作用……………………………………………………………………………（264）
二、汞的生物化学作用……………………………………………………………………………（265）
三、铅的生物化学作用……………………………………………………………………………（265）
四、氡、铀、钍和放射性核素……………………………………………………………………（266）
第三节　痕量镉的测定……………………………………………………………………………（266）
一、引言……………………………………………………………………………………………（266）
二、人发中镉的测定………………………………………………………………………………（267）
三、体液中镉的测定………………………………………………………………………………（269）
四、脏器和软组织中镉的测定……………………………………………………………………（271）
五、钙化组织中镉的测定…………………………………………………………………………（273）
第四节　痕量汞的测定……………………………………………………………………………（273）
一、引言……………………………………………………………………………………………（273）
二、人发中汞的测定………………………………………………………………………………（274）
三、体液中汞的测定………………………………………………………………………………（275）
四、脏器和软组织中汞的测定……………………………………………………………………（277）
五、钙化组织中汞的测定…………………………………………………………………………（278）
第五节　痕量铅的测定……………………………………………………………………………（278）
一、引言……………………………………………………………………………………………（278）
二、人发中铅的测定………………………………………………………………………………（278）
三、体液中铅的测定………………………………………………………………………………（280）
四、脏器和软组织中铅的测定……………………………………………………………………（283）
五、钙化组织中铅的测定…………………………………………………………………………（285）
第六节　痕量氡的测定……………………………………………………………………………（285）
一、引言……………………………………………………………………………………………（285）
二、室内氡的测定…………………………………………………………………………………（286）
三、水中氡的测定…………………………………………………………………………………（287）
第七节　痕量铀的测定……………………………………………………………………………（287）
一、引言……………………………………………………………………………………………（287）
二、人发中铀的测定………………………………………………………………………………（287）
三、体液中铀的测定………………………………………………………………………………（288）
四、脏器和软组织中铀的测定……………………………………………………………………（289）
五、钙化组织中铀的测定…………………………………………………………………………（290）

六、其它样品中铀的测定 …… (290)
第八节　痕量钍的测定 …… (292)
一、引言 …… (292)
二、体液中钍的测定 …… (292)
三、脏器和软组织中钍的测定 …… (292)
四、钙化组织中钍的测定 …… (294)
五、其它样品中钍的测定 …… (294)
第九节　放射性核素的测定 …… (296)
一、引言 …… (296)
二、人体组织中放射性核素的测定 …… (296)
三、水样中放射性核素的测定 …… (297)
四、食品中放射性强度的测定 …… (297)
五、环境试样中长寿命放射性核素的测定 …… (298)
参考文献 …… (299)
第九章　正常人组织、体液中的微量元素含量 …… (303)
第一节　正常人体组织中的微量元素含量 …… (303)
第二节　正常人血液中的微量元素含量 …… (308)
一、健康人全血微量元素含量 …… (308)
二、正常人血清微量元素含量 …… (311)
三、正常人血浆中微量元素含量 …… (322)
四、正常人红细胞中微量元素含量 …… (323)
第三节　人发中的微量元素含量 …… (323)
一、国外资料报道的头发微量元素含量 …… (323)
二、国内不同地区人群头发微量元素含量 …… (335)
第四节　人尿中微量元素含量 …… (346)
第五节　其它体液和排泄物中的微量元素含量 …… (351)
参考文献 …… (355)
第十章　食物中的微量元素含量 …… (359)
第一节　粮谷类 …… (359)
第二节　蔬菜瓜果类食物中的矿物元素含量 …… (360)
第三节　动物性食物中的矿物元素含量 …… (369)
一、畜肉类及制品 …… (369)
二、禽类及制品 …… (371)
三、水产类 …… (373)
第四节　杂类食物 …… (377)
第五节　菌藻类 …… (377)
第六节　乳类 …… (378)
第七节　酒、糖、糕点及小吃中的矿物元素含量 …… (379)
第八节　其它食物 …… (381)
参考文献 …… (382)
第十一章　常用中草药中的微量元素含量 …… (383)
第一节　数据说明 …… (383)
第二节　常用中草药中的微量元素含量 …… (384)

第三节　中成药的元素含量 …… (437)
第四节　中药炮制辅料中的元素含量 …… (441)
参考文献 …… (442)
第十二章　中国矿物药中的元素含量 …… (444)
第一节　天然金属类矿物药中的元素含量 …… (444)
第二节　天然非金属类矿物药中的元素含量 …… (461)
第三节　岩石类矿物药中的元素含量 …… (470)
第四节　古生物类矿物药中的元素含量 …… (473)
第五节　现代生物骨骼及贝壳类矿物药中的元素含量 …… (477)
第六节　复方类和加工类矿物药中的元素含量 …… (483)
第七节　盐类矿物药中元素含量 …… (485)
第八节　硝类矿物药中元素含量 …… (485)
第九节　矾类矿物药中元素含量 …… (486)
第十节　动物药中元素含量 …… (486)
参考文献 …… (487)
第十三章　空气和饮用水微量元素标准 …… (488)
第一节　空气中微量元素卫生标准 …… (488)
第二节　饮用水的微量元素标准 …… (489)
参考文献 …… (490)
第十四章　必需微量元素的每日推荐量 …… (491)
参考文献 …… (494)
第十五章　微量元素与代谢疾病 …… (495)
第一节　心血管疾病 …… (496)
一、冠心病、风湿性心脏病、心肌病 …… (496)
二、高血压 …… (501)
三、动脉粥样硬化 …… (503)
第二节　消化系统疾病 …… (505)
一、胃、十二指肠疾病 …… (505)
二、胰腺、胆囊疾病 …… (506)
三、肝脏疾病 …… (507)
第三节　泌尿系统疾病 …… (511)
第四节　生殖系统疾病 …… (516)
第五节　神经精神疾病 …… (520)
第六节　糖尿病 …… (525)
第七节　缺铁与贫血 …… (529)
第八节　五官、皮肤疾病 …… (532)
第九节　肿瘤 …… (537)
一、脑肿瘤 …… (537)
二、肺癌、支气管癌 …… (538)
三、鼻咽癌、喉癌、食管癌 …… (541)
四、肝癌、胰腺癌、胃肠道肿瘤 …… (544)
五、乳腺癌、前列腺癌、卵巢癌 …… (547)

六、其它……(552)
第十节　地方病……(555)
一、克山病……(555)
二、大骨节病……(561)
三、甲状腺疾病……(565)
四、地氟病……(572)
第十一节　其它疾病……(576)
一、矽肺、肺结核、哮喘、肺炎、呼吸道感染……(576)
二、结核性脑膜炎、脑血管疾病……(579)
三、关节炎……(580)
四、苯丙酮酸尿症……(581)
五、多发性硬化症……(582)
六、原发性血小板减少性紫癜……(583)
七、囊性纤维变性……(583)
八、白塞氏病……(583)
九、营养不良……(584)
十、饮食失调、肥胖症……(584)
十一、厌食症、异食症……(585)
十二、佝偻病……(585)
十三、外伤手术和烧伤……(586)
十四、艾滋病和 HIV 感染……(587)
十五、小儿智力障碍……(589)
十六、疟疾……(589)
参考文献……(590)
第十六章　生物微量元素标准物质……(596)
第一节　中国生物标准物质……(597)
第二节　国际原子能机构生物标准物质……(604)
第三节　美国生物标准物质……(607)
第四节　欧洲共同体生物标准物质……(610)
第五节　日本生物标准物质……(613)
第六节　加拿大等国生物标准物质……(614)
参考文献……(618)
附录……(619)
国际单位制（SI）的词头……(619)
一些非推荐单位、导出单位与 SI 单位的换算……(619)

第一章　关于生物体内的生物元素图谱

生命在人类知识范围内是最富于魅力的现象。人的生、老、病、死是与生物分子如蛋白质、酶、糖类、脂类、核酸、激素、维生素和矿物质等联系在一起的。人们一直怀着美好的心愿，期望有朝一日能通过合理的食物组成，来维持生命的有机平衡和健康长寿。

自然界存在着 90 种元素，还有 10 多种人造元素，按其原子的电子结构周期递变规律排成著名的化学元素周期表。由此清楚地预示，一切有生命或无生命的物质都是由这些有限的元素组成的。人们只有从支配无生命物质世界的法则及其表现中，才能对生命现象及其本质予以深入的认识。

第一节　生物元素的由来及功能[1~3]

人体内约含有 60 多种元素，象是一座蕴含着各种金属和非金属的"矿藏"，它们聚成维持生命活动的构件。

生物必需元素(Biological essential elements)系指在活的有机体中，维持其正常的生物功能所不可缺少的那些元素，又简称为生物元素或生命元素。具体含义可以认为是[1]：

(1)生命过程中的某一环节(一个或一组反应)需要该元素的参与。

(2)生物体具有主动摄入并调节其体内分布和水平的机构。

(3)在体内存在有发挥正常生物功能的含该元素的生物活性化合物。

(4)缺乏该元素时引起生理化学变化，经补充后可以恢复。

人体内存在的元素大致分为 4 类：

(1)生物必需元素；按含量多少又有常量(或组成)元素和微量元素之分。构成生物体的氢、碳、氮、氧、磷、硫、氯和金属元素钠、镁、钾、钙等 11 种必需常量元素，约占体重的 99.95%；而钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、钼、氟、硅、硒、锡和碘等 14 种为必需微量元素，合起来不超过体重的 0.05%。

(2)潜在有益或辅助营养元素；例如，锂、锗、砷、铷、锶和对植物显辅助营养作用的硼、稀土元素属此类。

(3)沾染元素。

(4)有毒元素(Toxic element)。

在实际研究中，确定某元素是否为生物体所必需，或者截然划分必需与毒害的界限，常属不易之事。除与它在体内的含量有关之外，还与它的存在状态(价态、物种形态等)、生物活性密切相关，漫长的生物演化历程则使它具有某种程度的变异性。

一、生物元素的由来

人类是经过漫长的进化过程逐渐形成的，有充分的科学根据认为生物的初期进化是在海洋中进行的。现将海水中的元素按浓度分类，则可看出它们与人体必需元素含量的关系：①$>10^6$nmol/L，H, O, Na, Cl, Mg, S, K, Ca, C, N 等；②$10^2\sim10^6$nmol/L, Br, B, Si, Sr, F, Li, P, Rb, I, Ba 等；③$5\sim10^2$nmol/L, Mo, Fe, Zn, Al, Cu, Ti, Sn, V, Mn, Ni, Co, Se, Cr 等；④<5nmol/L，其余元素。

显然，第①类组成人体的常量元素；而第②类和第③类的若干元素构成人或生物体必需的微量元素，后者合起来不超过体重的 0.05%。这说明了生物不断地从环境中选择某元素去完成所需的功能。

在生物演化过程中，它们遵循下列规则选择元素[1,3]：

(1)丰度和生物利用度。生物体选择自然界中存在较丰富的元素，因而人体内的常量元素都是海水中最丰富的元素。大多数生物选择钙的碳酸盐或磷酸盐作为构成内、外骨骼的材料，正是利用这两种盐的难溶性以及较高的钙丰度。在酶所依赖的金属中，常见的是铁、钼、铜和锌，它们在海水中都有一定的浓度并可被利用。

(2)基本适宜性。自然界中以某种金属元素组成氧化还原酶时，即利用了金属离子对氧化还原反应的催化作用，这与其价电子数、最佳配位数、配体和氧化还原系统的电位都有关系。此规则主要是从热力学上阐明某元素

的简单化合物是否适宜完成某种功能

(3)有效性和特异性。被选用的元素需与生物大分子结合成某种特殊形式去完成功能，离开这种特定的大分子配合物就不能发挥作用。例如，血红蛋白的生物功能是在血液里结合氧分子和释放氧，它依靠了大分子中的Fe^{2+}离子。如果没有特殊蛋白质与其结合，Fe^{2+}离子遇到氧分子时只会被氧化，不能可逆地结合和释放氧。选择铁作为人体的氧载体——'血红蛋白的活性金属'与此蛋白的演化有关，这一特定结构保证了它的活性或有效性。另一些生物选择钒或铜而不是铁，则是由于该生物大分子在演化过程中产生了不同的蛋白质之故。

二、生物元素的功能

在生命物质中，除常量元素碳、氢、氧和氮等参与各种有机化合物以外，其余生物元素各具有一定的化学形态和功能。与11种占体重99.95%的常量组成元素比较，微量元素属痕量范围，然而它们对人类的生老病死及遗传代谢活动却极其重要。在许多生化过程中起着关键步骤的调控作用，有时甚至是决定性的作用。

各个生物元素的功能从表1-1-1中可见其梗概；表1-1-2仅列出痕量元素在体内的分布部位以及人由膳食中的摄取与排泄情形，同时存在着未确知有生物功能的其它元素。但金属离子或其水合离子本身常不具有生物活性，或者活性不够，只有与特定结构的配体结合成配位化合物后，才表现出特定的活性。常量组成元素则广泛地存在于体内的各个部位，未另行列出。不同配体所含的各种配位基团决定了对金属元素的配位能力与配位方式，从而决定了它们的生物功能。

表1-1-1 生物元素及其功能[3]

元素	符号	功能
氢	H	水，有机化合物的组成成分
(硼)	B	植物生长必需
碳	C	有机化合物组成成分
氮	N	有机化合物组成成分
氧	O	水，有机化合物的组成成分
氟*	F	鼠的生长因素，人骨骼的成长所必需
钠	Na	细胞外的阳离子，Na^+
镁	Mg	酶的激活，叶绿素构成，骨骼的成分
硅*	Si	在骨骼、软骨形成的初期阶段所必需
磷	P	含在ATP等之中，为生物合成与能量代谢所必需
硫	S	蛋白质的组分，组成Fe-S蛋白质
氯	Cl	细胞外的阴离子，Cl^-
钾	K	细胞外的阳离子，K^+
钙	Ca	骨骼、牙齿的主要组分，神经传递和肌肉收缩所必需
钒*	V	鼠和绿藻生长因素，促进牙齿的矿化
铬*	Cr	促进葡萄糖的利用，与胰岛素的作用机制有关
锰*	Mn	酶的激活、光合作用中水光解所必需
铁*	Fe	最主要的过渡金属，组成血红蛋白、细胞色素、Fe-S蛋白等
钴*	Co	红血球形成所必需的维生素B_{12}的组分
镍*	Ni	酶的激活及蛋白组分，膜构造与功能
铜*	Cu	铜蛋白的组分，铁的吸收和利用
锌*	Zn	许多酶的活性中心，胰岛素组分
硒*	Se	与肝功能肌肉代谢有关，谷胱甘肽过氧化物酶的必要组分
钼*	Mo	黄素氧化酶、醛氧化酶、固氮酶等所必需
锡*	Sn	鼠发育必需
碘*	I	甲状腺激素的成分，对生长发育和物质代谢等起重要作用

注：* 为微量元素，其余为常量组成元素。

表 1-1-2 人体中的痕量元素[4]

元素名称	原子序数	相对密度	人体(mg/ 70kg)	血液总量(mg)	主要分布部位	膳食的摄取量(mg/d)	排泄量 尿(mg/d)	汗(mg/d)	毛发(μg/g)
锂	3	0.53	2.2	0.10	50%肌肉	2.0	0.8		
铍	4	1.85	0.036	<0.000 52	75%骨				
硼	5		<48	0.52		1.3	1.0		7
氟*	9		2 600	0.95	98.9%骨	2.5	1.6	0.65	
铝	13	2.70	61	1.9	19.7%肺,34.5%骨	45	0.1	6.13	5
钛	22	4.54	8	0.14	49.1%肺,淋巴结	0.85	0.33	0.001	0.05
钒*	23	5.98	<18	0.088	>90%脂肪	2.0	0.015		
铬*	24	7.18	1.7	0.14	37%皮肤	0.05~0.1	0.008	0.059	0.69~0.96
锰*	25	7.21	12	0.14	43.4%骨	2.2~8.8	0.225	0.097	1.0
铁*	26	7.86	4 200	2 500	70.5%血色素中的铁	15	0.25	0.5	130
钴*	27	8.9	1.5	0.001 7	18.6%骨髓	0.3	0.26	0.017	0.17~0.28
镍*	28	8.90	10	0.16	18%皮肤	0.4	0.011	0.083	0.007 5
铜*	29	8.92	72	5.6	34.7%肌肉	3.2	0.06	1.59	16~56
锌*	30	7.13	2 300	34	65.2%肌肉	8~15	0.5	5.08	167~172
砷	33	1.97	18?	2.5		1.0	0.195		2
硒*	34	4.79	13	1.1	38.3%肌肉	0.068	0.04	0.34	0.3~13
溴	35		200	24	60%肌肉	7.5	7.0	0.2	12.5
铷	37	1.53	320	14		1.5	1.1	0.05	
锶	38	2.54	320	0.18	99%骨	2.0	0.2	0.96	0.05
锆	40	6.53	420	13	67%脂肪	4.2	0.14		
铌	41	8.57	110?	13	26%脂肪	0.62	0.36	0.003	2.2
钼*	42	10.22	9.3	0.083	19%肝	0.3	0.15	0.061	
镉	48	8.65	50	0.036	27.8%肾、肝	0.215	0.3		2.8~1.8
锡*	50	5.75	<17	0.68	25%脂肪、皮肤	4.0	0.023	2.23	
锑	51	6.69	7.9?	2.024	25%骨	<0.15	<0.07	0.011	6.5
碲	52	6.24	8.2?	0.18	骨?	0.112	0.53		
碘*	53		11	2.9	87.4%甲状腺	0.2	0.175	0.006	0.015
铯	55	1.87	1.5	0.015					
钡	56	3.5	22	<1.0	91%骨	1.25	0.023	0.085	5
金	79	19.32	<10	0.000 21	52%骨				
汞	80	13.54	13	0.026	69.2%脂肪、肌肉	0.02	0.015	0.000 9	6
铅	82	11.35	120	1.4	91.6%骨	0.45	0.03	0.256	18~19
铀	92	18.95	0.09	0.004 6	65.5%骨				

注:* 为人体必需微量元素,未列入硅的数值。

第二节 元素对生物体作用的规律性

在自然界中,构成生物体的氢、碳、氮、氧、磷、硫、氯、钠、镁、钾、钙等11种常量元素,位于周期表主族前20个元素之内。已为人们所知的必需微量元素分属主、副族,其中具有可变氧化态的金属元素钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、钼等集中于副族或过渡系,锌的氧化态不变;而分散于主族的氟、硅、硒、碘属非金属元素,锡则是生命所需原子序最大($z=50$)的金属元素。

各国科学家对上述生命元素已作过许多研究工作,但对生命元素的总体宏观研究则很少。此外,对于自然界中的稀有和稀散元素的生化效应,例如周期表第五、六周期包括铂系在内的元素,更是所涉不多。而人体及其周围环境、食物、药材中所含的不止是已知生物元素,那么各种元素对机体的生化和生理效应而言,究竟遵循怎样的自然规律呢?

在探索生命及其奥秘的征途中,酶、蛋白质、基因遗传、细胞生物学直至中、西医学的迅速发展,趋向于通过化学语言作出表达,使得当今研究化学元素与生物体的作用已构成现代生命和医学科学中极富活力而有重要意义

的领域。这就是我们从化学出发进行追究的缘故。

一、s 区和 p 区元素的纵横趋向

80年代以来，唐任寰和刘元方研究小组选用一种世界性的淡水纤毛虫——上海株四膜虫作为实验的动物细胞模型，较系统地探讨了周期表中 Ⅰ A、Ⅱ A[5]、Ⅲ A、Ⅳ A[6,7]、Ⅴ A 和 Ⅵ A 等[8,9]主族元素对细胞生长分裂的作用。从这些元素的电子结构看，它们属于 s 区和 p 区，实验中使用了它们的无机盐。由于该株细胞结构[10]与高等动物细胞相似，被广泛用于药物筛选、毒理检验和分子遗传等研究，选它作为实验的生物材料，具有相当好的代表性。

实验结果发现，主族元素离子对细胞的刺激促进作用及毒性抑制的强弱，显出大致如下的变化趋势[11]（表 1-2-1）：具有较宽的促进生长浓度范围，表示该元素离子的营养作用较好；抑制生长分裂的浓度低，表示它具有较大的毒性。可见对主族元素而言，同族中从上而下元素对细胞的营养促进作用减弱，毒性抑制增强；同周期中从左至右元素的营养促进作用减弱，而毒性抑制相应增加。然而，Ⅲ A 族元素 Ga，In 处显得不大连贯。实验中 3 价以上的元素以阴离子或“类阳离子”形式存在。

因此，当主族元素处于可溶性的简单化合稳态时，它对生物细胞的营养或毒性作用，主要与金属离子本身的性质及其在周期表中的位置有关。若元素形成生物大分子配合物或以其它类型参与，情形会变得复杂些。

表 1-2-1　部分主族元素对细胞的作用[11]

（纵向：营养作用减弱↓　毒性增加↓）

	ⅠA	ⅡA	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA
a b	K 常量元素	Ca 常量元素	Ga 0.7～2.0 10～100	Ge 10～20 >50	As 0.01～0.03 1.0	Se(Ⅳ) 0.01～0.08 0.5
a b	Rb 0.03～10 >100	Sr 10～10 75	In — 1.0	Sn 0.02～8.0 >20	Sb(Ⅲ) * * *	Te(Ⅳ) — >10
a b	Cs 0.06～0.1 >100	Ba — 50	Tl(Ⅰ) — 1.0	Pb(Ⅱ) — 0.05	Bi(Ⅲ) * * *	Po 放射性元素

毒　性　增　加 →
营　养　作　用　减　弱

a：培养基中促进细胞增殖的元素浓度范围（μg/g）；b：培养基中明显抑制细胞生长分裂的元素浓度（μg/g）；

* * *：强烈水解情形；—：未显促进作用

为了检验上述规律性的真实程度，我们又以衣藻作为植物细胞的代表，系统研究了主族元素对其群体生长分裂的影响[12～14]，结果一致。这一元素间内在生物学规律的揭示，不仅概括了已知生物元素与毒害元素的归属，确证了生物与环境中存在元素的密切关系，还为稀有元素和常见元素间关系的研究提供了有益的启示。例如，根据锗（$z=32$）在周期表中的偏前位置及其环境丰度和生物利用性，我们曾指出它是有益元素[1,7]。目前已查明锗是某些药用植物的成分之一，有机锗化合物如羧乙基锗倍半氧化物 Ge-132 具有重要的生物活性，可提高人体自身免疫能力等，充分说明深入追究的意义。此外预示锂、铷、锶、砷等也颇值得研究，它们在一定浓度范围内可能是有益的。

通过药材或空气污染物吸入的汞、铊和铅是位于周期表右下方的元素，显然有毒。

二、d 区过渡元素的生物周期关系[15]

我们将所得副族或过渡金属离子促进四膜虫群增殖的起始浓度（图 1-1）与它们在海水中的丰度（图 1-2）相比，由两条曲线起伏相映的情形可见，促进的元素图基本上与丰度峰值相对应。对于丰度较大的元素，因生物细胞在海、湖中长期生存进化已适应的关系，其刺激虫群增殖所需的浓度也就较大；对于丰度较小的稀有元素，其刺激虫群生长分裂所需的浓度相应则低。仔细比较两图，个别情形不尽一致，例如 Fe 峰的相对位置差得较悬殊，那是因为它在海水中的丰度属各离子存在形式（包括 Fe^{2+}，Fe^{3+}，含 Fe 的多核聚合物等）的总和，而我们实验采用的仅是常见 Fe^{2+} 离子之故。

四膜虫是一种单细胞原生动物，既相当于多细胞生物的一个细胞，又是一个能独立进行各种生命活动和繁衍

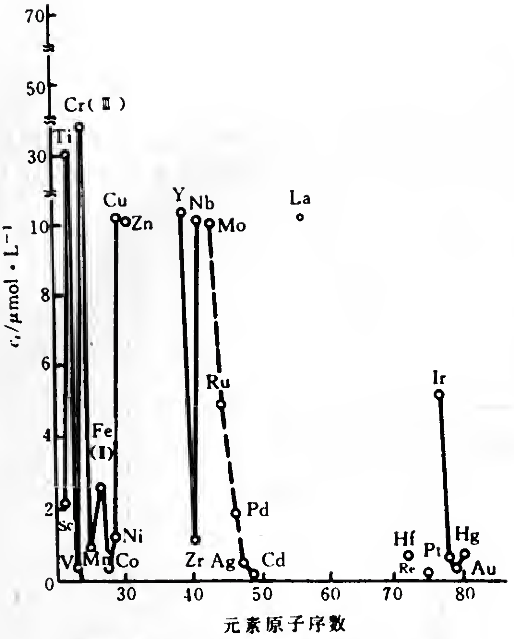


图 1-1 过渡元素离子促进虫群细胞增殖的起始浓度 c_i[15]

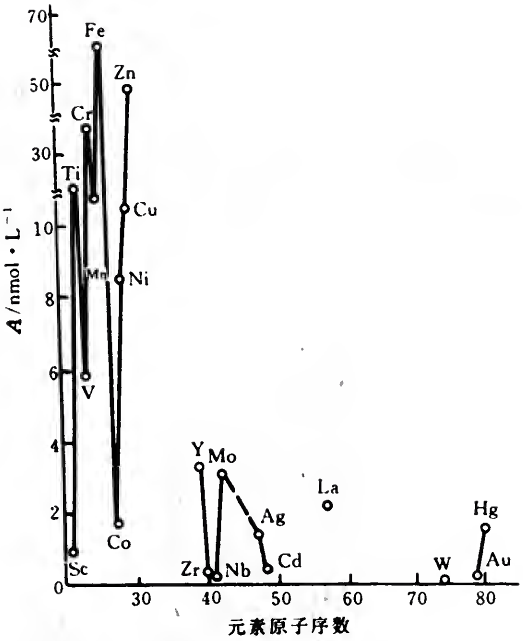


图 1-2 海水中过渡元素的丰度 A[16]

后代，并能传递遗传性状的完整生物体[10]。用它做细胞模型进行各种元素化合物的刺激促进或受抑实验，可显示或反映生命细胞与自然环境的依存关系。当自然界中脊椎动物由海洋移向海滨时，它们体内那些依赖常量和微量元素的种种化学系统已经在长期进化中被稳定了下来。其中各种化学元素量是不同的，因而当生物体接受环境中的外来物质时，它的反响系统也将有所差别。

上面两图中曲线相互呼应的情形反映了有机细胞的进化演变历程，从而强力支持生命起源和进化的海洋说。值得指出的是，积极参与生物氧化还原系统的金属离子都属 d 区副族或过渡系元素。同一副族元素上、下之间的关系，与同一主族元素之间的变化趋势相同，即较重元素的生物毒性相对较大，例如汞是较毒的元素。

我们认为，鉴于生命与自然环境表现出如此息息相关的依存关系，可见人体内存在着一个广泛平衡的生物元素谱。一旦这个平衡遭到外来因素的破坏，人的健康就会受影响或损害，必须通过食物和药物的添补进行调理，使之恢复生物元素谱的多元平衡关系，以复原体内进行着的种种生物化学反应，进而维持人的健康。

三、f 区镧系元素的归属

我们对本系列元素的研究发现[17,18]，轻稀土元素 La^{3+}，Ce^{3+}，Pr^{3+}，Nd^{3+}，Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 6 种离子对细胞的增殖均有明显的促进作用；重稀土元素如 Tm^{3+}，Yb^{3+} 离子虽亦有一定的刺激促进，但浓度稍大即显出毒性抑制作用。它们之间具有如下趋势：

表 1-2-2 3 价稀土元素对四膜虫生长的影响[18] (μg/g)

稀土离子	La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Y^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}
促进浓度	15～50	10～60	10～50	10～25	5～20	5～20	10～20	5～20	0.8～2.0
抑制浓度	200	200	200	200	200	50	20	20	10

促 进 作 用 减 弱
$\longrightarrow$
毒 性 抑 制 增 强

由表 1-2-2 看出，随着稀土系列原子序的增加，促进作用的浓度区间由宽变窄，而抑制虫群生长分裂的浓度

也愈来愈小，从而表明轻稀土的促进作用优于重稀土元素。其中 Y^{3+} 是按通常稀土离子半径递减的次序排列。这从细胞层次上与我国农业以轻稀土做微肥对作物有增产效果相符。我们曾提出，它们可能归为新的一类辅助营养元素[19]，但非维持生命所必需。若施用含重稀土的微肥，则需警惕它的毒性及其可能导致的远期生物效应。

我们对各族元素的系统研究表明[20]，在生命起源和进化的过程中，生物更喜欢选择较轻的元素，即处于周期表较前的周期位置上；并且是与早期海洋环境中的丰度及其生物利用度紧密相连的。

四、元素生化作用与自然界中的丰度

Hamilton E.I 研究小组在 70 年代初曾发现，人体血液中 60 多种化学元素的平均含量与地壳元素的分布明显有关[21]（见图 1-3）。除人体原生质的主要成分碳、氢、氧、氮以及地壳中的主要成分硅以外，其它元素在人体与地壳中分布的趋向是一致的，即两者的丰度曲线颇为吻合。

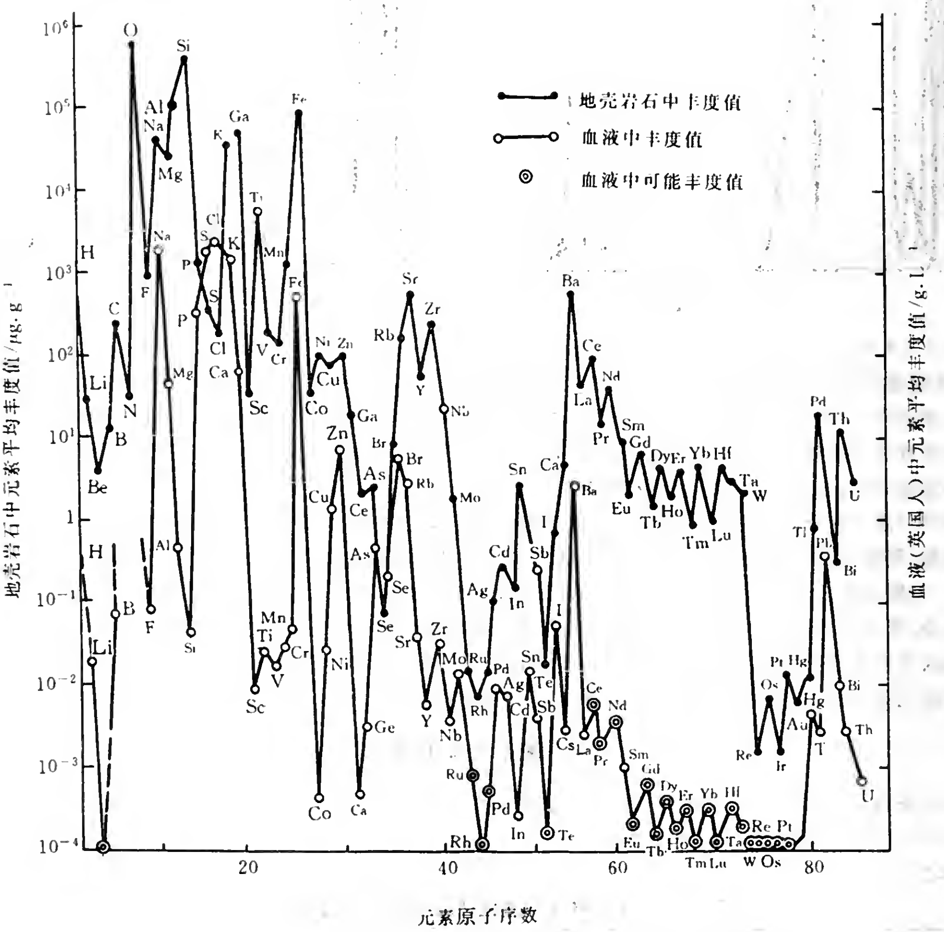


图 1-3 人体血液和地壳中的各种元素丰度显示出明显的相关性[21]

为深入探明金属元素对生物体作用与其丰度的相关性，将 42 种阳离子对小鼠在 30 天内的半致死剂量 $LD_{50/30}$ 绘于图 1-4[22]，由此可以清楚地看到各种金属离子毒性作用的强弱，它们显示出的某种“周期性”也与丰度曲线相呼应。有人做过 32 种阴离子的实验，通常阴离子显示的毒性比阳离子小。

上述学者和唐任寰等研究小组分别从静态和动态变化的观点研究元素对生物体的作用，却殊途同归地认识到元素丰度的重要性。

从 90 年代起，裘凌沧等[23]用高等种子植物水稻作为生物模型，观测了 61 个元素的生物效应，并进行了电脑模拟和阈值测算，其中亦提到丰度相关性。

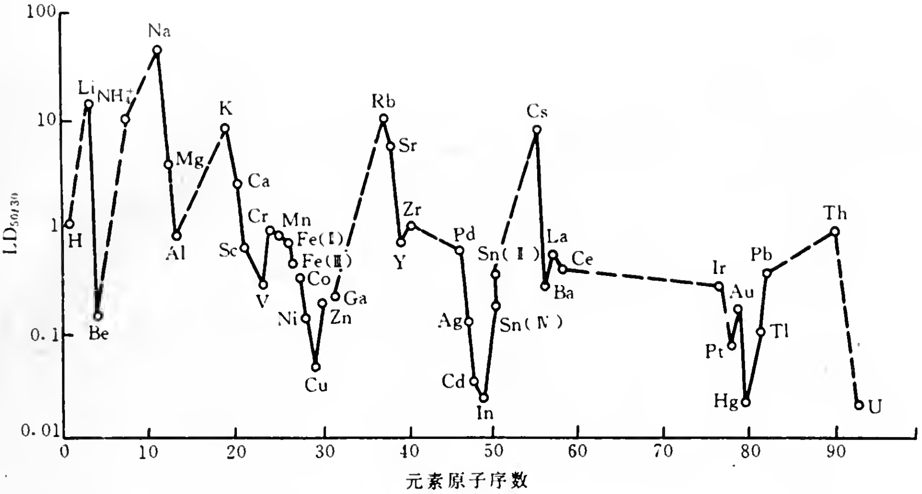


图 1-4　各种阳离子对小鼠的半致死剂量 $LD_{50/30}$[22]

第三节　人体生物元素平衡图谱的构成

一、从食物链进入体内的元素构成

存在于生物体内的各种元素来源于各种饮食、水、空气和药物等，除常量元素碳、氢、氧和氮等参与种类繁多的有机化合物以外，不同的生物元素各具有一定的化学形态和功能，并以各自的最佳营养浓度存在。这些形态包括它们的游离水合离子、与生物大分子或小分子配体形成的配合物，以及构成硬组织的难溶化合物等。例如，钠、镁、钾、钙和氯等常量离子存在于细胞的内、外液中，具有电化学和信使的功能；而钙、氟、磷、硅和少量的镁直接参与无机结构物质；铁、铜、锌、钴等以微量金属组分结合于蛋白质、肽或核酸及类似物等大分子，包括具有催化性质和贮存、转换功能的各种酶；另有作为形成大分子单体的小分子，如硒代蛋氨酸等，以及与大分子建立平衡的低分子量配合物等。

人体中每一元素呈现不同的生物效应，而效应的强、弱依赖于特定器官或体液中该元素的浓度及其存在的形态。对于生物必需和有益元素来说，各有一段最佳营养浓度，有的具有较大的体内恒定值，如锌；有的在最佳浓度与中毒浓度之间只有较狭窄的安全范围，如硒、镍、铬等（参见表 1-3-1）[2]。除了 25 种必需的常量和微量元素外，还有 20～30 种普遍存在于组织中的元素，这些元素的浓度是变化的，它们的生物效应或作用远未被人们认识，也可能来自外环境的沾染。

表 1-3-1　人食物中的元素[2]（mg/d）

元素	不足	正常范围	中毒	致死	元素	不足	正常范围	中毒	致死
Ag		0.001 4～0.08	60	1 300～6 200	N°		16k		
Al		2～45	5 000		Na°	45	2～15k		230k
As(Ⅲ)	0.07	0.04～1.4	5～50	50～340	Nb		0.02～0.6		
B		1～3	4 000		Ni*	0.000 6	0.3～0.5		
Ba		0.6～1.7	200	3700	O°		2 600k		
Be		0.01			P°		900～1 900		
Bi		0.005～0.02			Pb		0.06～0.5	1	10k

续表

元素	不足	正常范围	中毒	致死	元素	不足	正常范围	中毒	致死
Br		0.8~24	3 000	35k~350k	Po		6×10^{-13}		
C°		300k			Ra		2×10^{-9}		
Ca°	400	600~1 400			Rb		1.5~6		
Cd		0.007~0.3	3~330	1 500~9 000	S°		850~930		
Cl°	70	3 000~6 500			Sb		0.002~1.3	100	
Co*	0.000 2	0.005~1.8	500		Sc		0.000 02~0.000 5		
Cr*	0.005	0.01~1.2	200	3 000~8 000	Se*	0.006	0.006~0.2	5	
Cs		0.004~0.03			Si*		18~1 200		
Cu*	0.3	0.5~6		175~250	Sn*		0.2~3.5(~17)	2 000	
F*		0.3~5	20	2 000	Sr		0.8~5		
Fe*	6	6~40	200	7k~35k	Ta		0.001		
Ge		0.4~1.5			Te		0.6		2 000
H°		350k			Th		0.000 05~0.003		
Hg		0.004~0.02	0.4	150~300	Ti		0.8		
I*	0.015	0.1~0.2	2	35~350k	Tl		0.001 5		600
K°		1 400~4 700	6 000?	14k	U		0.001~0.002		
Li		0.1~2	90~200		V*		0.04(~4)	18	
Mg°	12	250~380			W		0.001~0.015		
Mn*		0.4~10			Y		0.016		
Mo*		0.05~0.35			Zn*	5	5~40	150~600	6 000
					Zr		0.05~4		

注：k 为×1000；* 为必需微量元素；o 为必需常量组成元素。

二、用三维元素周期表俯视体内的"生物元素图谱"

生命活动从分子和电子的层次窥探，可看作是由各种元素构成的许多生物活性物质参与化学反应的总集和，其中包括各类"遗传大分子"核酸和"功能大分子"蛋白质等的活动。它们彼此相互关联、制约着，构成反应组分庞杂却呈有序协调运行的整体。

自 1869 年门捷列夫首次提出化学元素周期表以来，陆续有人作不同的改进或排列方式[24]。随着锕系后元素的人工合成和化学理论的发展，至今有了比较通用的长式"元素周期表"[25]，其理论依据在于各元素原子中电子结构的周期性递变，归纳和反映了各元素及化合物的物理、化学性质。

关于化学元素对生物体作用的规律性，曾有人作过不同方面的分散探讨[26]，例如化学元素毒性与元素本身物化性质或电极电位、溶度积等的相关性等，由于生命体的复杂性，排除了简单内在联系的可能性。另有人在周期表中注明特征元素[1,3,16,27,28]，但未予充分阐明。

现将经生物选择贮留在体内具有确定生物功能的元素（见表 1-1-1）绘入元素周期表，如图 1-5 所示。图中充满"细胞式小圈"格内的均属此类生物必需元素。这与我们上述以统一细胞模型的系统研究结果，即各元素的营养作用与毒性排序基本相符，生物元素多处于靠前周期位置。

倘若将各元素的自然丰度及其生物利用度作为第 3 条 Z 轴垂直"绘"于周期表的平面（由 X 轴族数和 Y 轴周期围成），则在三维元素周期表空间内隐现近似"昂首翘尾动物体型"的分布图象，这就是存在于生物体内导致种种生物活性分子多重交织运行而呈生命活动的基本构成图——"生物元素平衡图谱"，它"潜示"出元素排序世界中有机生命的存在，是反映生物与地球表面环境之间物质交换、能量交换达到动态平衡的标志。人体中的微量元素值（见表 1-1-2）即可看作是正比于第 3 条 Z 轴所设值的尺度。

可见，随着生物元素和稀散元素总体宏观的展开研究，其中包括我们所获得的系列结果和规律性，自然界向人们展示出一幅内涵生物元素图谱，而显更加丰实绚丽的三维元素周期系，这张仍然反映各元素间原子的电子结构周期性递变规律的三维元素周期表，不仅表明各元素及化合物的物理、化学性质，现在看来在一定程度上也能预示它们的生物学性质，从而给生物无机化学、配位化学和生命医学科学增添了有趣的活力。

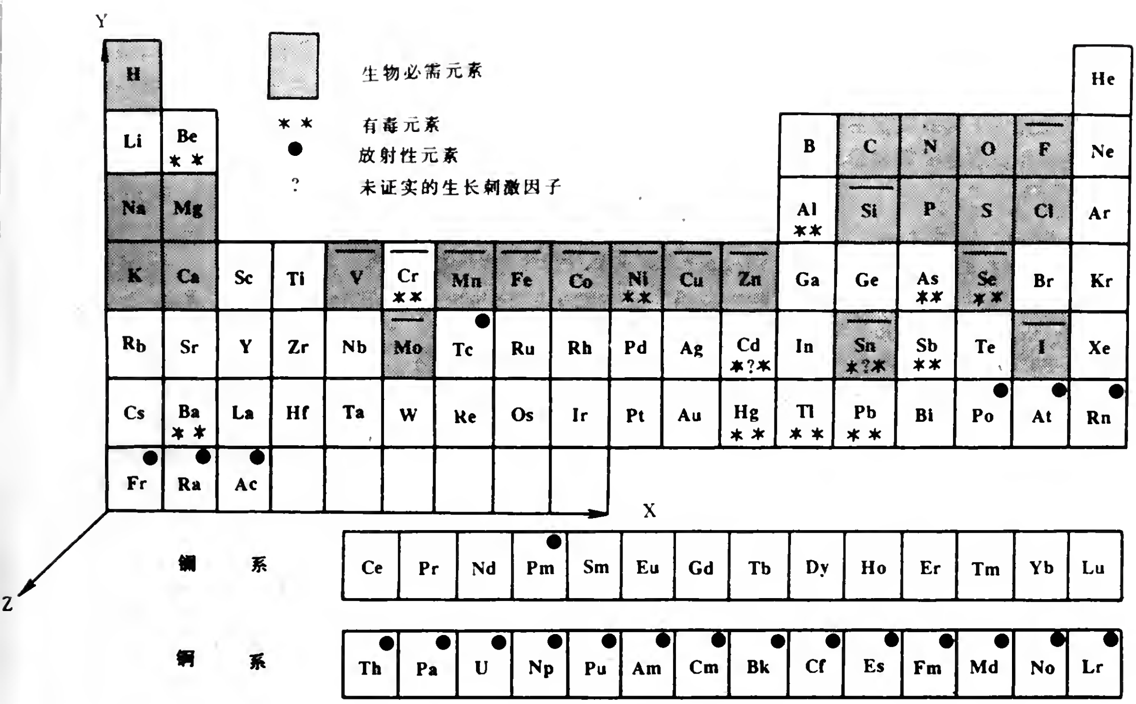


图 1-5 生物体内的生物元素图谱

注：充满“细胞式小圈”格内的均属此类生物元素，其中加有上横线的钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、钼、氟、硅、硒、锡和碘等14 种为必需微量元素，砷和镉未获公认；下注双星号的为有毒元素；黑点表示放射性元素。

各元素化合物的生物活性是由结构决定的，我们认识生物元素的化学和生化性质时都可用内涵扩充的元素周期律来指导。例如，硒和硫同族，所以它的氧化数、成键倾向、化合物类型等都与硫相似，可将氧化数为 +6的 SeO_4^{2-} 与 SO_4^{2-}、氧化数为 +4 的 SeO_3^{2-} 与 SO_3^{2-}、氧化数为 −2 的—SeH 与—SH 加以比较研究。由于硒属非金属元素，它不会成为配合物的中心离子，在各种生物活性物质中，它多半以共价键与碳、氢和氧结合。半胱氨酸含一个巯基(—SH)，在含硒蛋白质分子中可有含一个硒氢基(—SeH)的硒代半胱氨酸等。硒能与某些金属结合，凡易与硫结合的“亲硫金属”如汞、镉、锌等也能作用于硒。

在自然界发现金属或类金属间的各种相互作用会影响生物活性或毒性。拮抗作用指由于加入某元素或其化合物导致原有物质生物活性或毒性降低、减缓的效应。硒能与多种金属或类金属元素相互拮抗；其它如锌-铜、锌-镉、铁-锰等都有不同程度的拮抗作用，这也可从它们电子结构的相似性来认识，Zn^{2+}，Cd^{2+} 和 Cu^{+} 都具有 d^{10}的电子结构，Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 则同具 d^5 电子结构等；其他象铬酸盐与钒酸盐、砷酸盐与磷酸盐等无机酸根也有类似现象。在肝、肾组织中的金属硫蛋白，不但富含锌，而且也结合了它同族的镉、汞以及邻位的铜等等。可见，当与某些金属酶或金属激活酶相遇时，相似元素可因竞争酶的配位位置而出现生物拮抗作用。与此相关的是用药过程产生的某些协同作用，它指添加某元素或其化合物后产生的整体作用，大于各单独物质的作用或其加和。所以，注意饮食成分和药物的适宜匹配(包括考虑自然丰度及生物利用度，或与其呈显著相关的体内元素量在内)将收到事半功倍的功效[29]。

然而，生命体和医学现象是十分复杂的。即使是局部的体液，例如血浆、胃液等也都是多金属多配体的体系。血浆中含有 Na^{+}，K^{+}，Ca^{2+}，Mg^{2+}，Zn^{2+}，Cu^{2+} 等金属离子，以及血清白蛋白、球蛋白、氨基酸、磷酸、碳酸、柠檬酸、乳酸等酸根离子和 Cl^{-} 等配体，所有金属与配体之间竞相结合，可能形成的物种比 100 种还多。此外，各个必需或有害元素的生物活性形态通常不是单质原子，而是以自由水合离子、小分子配体配合物或生物大分子配合物等形式存在的，因而难以作出简明、直观的对比。鉴于物种形态或赋存状态也是决定生物活性的重要因素，故除

可由三维元素周期表作指南之外，尚需进行更多的剖析[30]。

中科院院士、北京医科大学王夔教授曾就第一节中生物必需元素含义及功能等问题提出宝贵意见；第二节中引用的工作是在中科院院士、北京大学刘元方教授的指导、参与和积极支持下完成的；生命科学学院曹同庚教授和陈阅增教授提供了优良实验生物材料，并始终予以广泛的支持和帮助；北京大学化学与分子工程学院严宣申教授对文章结构和内容作了重要建议；作者谨致以诚挚的感谢。

参 考 文 献

[1] 唐任寰，(1996)，生命科学中的微量元素(第2版)，王夔主编，中国计量出版社，1～57.

[2] Bowen, H J M , (1979), Environmental Chemistry of the Element., London, Academic Press, 83～149.

[3] 王夔等，(1988)，生物无机化学，清华大学出版社，1～17；197～209.

[4] 北京医学院第三附属医院职业病科，(1977)，金属中毒，人民卫生出版社，447～448.

[5] 李晓明、唐任寰、张庆熹等，(1985)，铷、铯、锶、钡、银等对梨形四膜虫的营养作用和毒性，微量元素，(4)，7～12.

[6] 张庆熹、刘照清、唐任寰等，(1987)，镓、铟、铊及锡、铅对梨形四膜虫的营养作用和毒性，微量元素，(1)，12～15.

[7] 刘元方、石进元、唐任寰等，(1984)，锗对梨形四膜虫细胞和啤酒酵母菌生长的促进作用，科学通报，**29**(4)，235～237.

[8] 唐任寰、李晓明、张庆熹等，(1986)，微量元素砷、硒、碲、铼、铱对梨形四膜虫生长的作用，营养学报，**8**(3)，224～229.

[9] 唐任寰、李晓明、张庆熹等，(1986)，从四膜虫细胞模型看某些金属离子的毒性序列与环境的关系，中国环境科学，**6**(6)，9～13.

[10] 曹同庚、罗泽华、陈阅增，(1983)，四膜虫 S1 有性生殖的电镜观察Ⅰ、Ⅱ，动物学报，**29**，305～309；(1984)，30，1～6.

[11] 刘元方、唐任寰、张庆熹等，(1986)，生物微量元素与化学元素周期律，北京大学学报(自然科学版)，(3)，101～104.

[12] 石进元、唐任寰、周维金等，(1988)，碱族、碱土族元素对衣藻细胞生长分裂的影响，环境科学，**9**(6)，33～35.

[13] Tang R H, Shi J Y, Zhou W J et al., (1990), Effects of nitrogen, oxygen and halogen groups on population growth of *Chlamydomonas reinhardtii*. *China Environ Sci*, **1**(2), 77～83.

[14] 石进元、唐任寰、周维金等，(1990)，主族元素对衣藻细胞生长分裂影响规律性的研究，无机化学学报，**6**(2)，235～238.

[15] 唐任寰、宿明明、罗锋等，(1987)，四膜虫细胞与过渡元素系，无机化学学报，**3**(3)，91～98.

[16] Ochiai E I, (1977), Bioinorganic Chemistry-An Introduction. Boston: Allyn and Bacon Inc, 1～13.

[17] Tang R H, Su M M, Cao T G et al., (1985), Stimulation of proliferation of *Tetrahymena pyriformis* by trace rare earths. *Biol Trace Element Res*, **7**(2), 95～102.

[18] Tang R H, Shi J Y, Zhang Q X et al., (1990), Living cell and chemical elements of the periodic table. In: Tan J A, Peterson P J, eds. Environmental Life Elements and Health. Beijing: Science Press, 325～328.

[19] Liu Y F, Tang R H, Zhang Q X et al., (1986), Stimulation of cell growth of *Tetrahymena pyriformis* and *Chlamydomonas reinhardtii* by trace elements. *Biol Trace Element Res*, **9**(2), 89～99.

[20] 唐任寰，(1988)，论生命细胞与元素周期系，大学化学，**3**(3)，1～4.

[21] Hamilton E I, (1979), Relations between Metal Elements in Man's Diet and Environmental Factors. TSEH-XII-I, 3～15.

[22] Bienvenu P, Nofre C, Cier A, (1963), Toxicité général comparée des ions métalliques. Relation avec la classification périodique. *Comp rend Acad Sci*, *Paris*, **256**(4), 1043～1047.

[23] 裘凌沧、潘军、段彬伍，(1993)，61 个元素生物效应的特征及其规律性，见：张孙玮主编，微量元素科学进展，杭州大学出版社，11～17.

[24] 日本分析化学会编，(1975)，周期表と分析化学，丸善株式会社，1～19.

[25] 北京大学化学系编，(1995)，元素周期表(彩色图表)，第 7 版．北京：科学出版社．

[26] 唐任寰、宿明明、刘元方，(1988)，化学元素对生物体作用规律性的探讨，化学通报，(6)，1～6.

[27] Irgolic K J, Martell A E et al., (1985), Environmental inorganic chemistry workshop summary. In: Irgolic, K.J., Martell A.E. eds. Environmental Inorganic Chemistry. Florida: VCH Publishers Inc, 1～4.

[28] 唐任寰，(1993)，生物元素与元素周期律，见：曹治权主编，微量元素与中医药，中国中医药出版社，23～34.

[29] 唐任寰，(1996)，论生物体内的生物元素图谱，北京大学学报(自然科学版)，**32**(6)，790～803。

[30] Tang R H, (1996), On the biological element spectrum inorganisms, *International Journal of* PIXE **6**(1&2), 19～30。

第二章　生物材料中的痕量分析

生命科学中的“微量元素”一词出自医学中的用语，在生物材料中称为痕量元素，亦通用于环境科学及高新材料技术，指含量低于 0.01% 的元素或组分，痕量分析是指测定含量 $<10^{-2}\%$ 级的物质成分及其含量的科学方法[1]。这些成分主要包括某些无机元素及人、生物体和环境中的有害有机成分，它们的浓度通常在 $10^{-4}\%$ 级～$10^{-7}\%$ 级之间。本章及本手册论及的痕量分析则主要指生物材料中某些有特定生理功能的低浓度的无机元素的判别及含量测定，也兼及某些重要的有机成分如农药残留物、多环芳烃等。

第一节　研究对象及研究方法特点

生物材料中的痕量分析的系统化并建立起坚实基础是在 60 年代末期以后[2~4]，和其它材料以及常量和宏量分析相比，它在研究对象及研究方法方面有某些特点。

一、研　究　对　象

生物材料中的痕量分析的研究对象是指其工作范围、要求和任务，有下列主要特点：

(一)样品类别

涉及的试样包括生物体液、许多固态生物材料以及医药物料，其基体是不易分解的大分子有机物如纤维素、蛋白质和脂肪等[5]，它们对样品处理、干扰消除以及测定方法提出了一系列新要求。

1. 体液及浆汁[6,7]

这类试样包括尿、血、乳、胃液及果汁、菜汁和各种中草药汁、茶汤等，基体是水，其待测痕量元素常存在于机体的细胞和各种胶态物中。除测定某些无机成分外，不宜用简单的蒸发除去基体，也不宜直接用化学法处理试样，而多用离心法使细胞体和悬浮液分离，操作上有许多新要求。例如，为防止由于渗透压失去平衡而使细胞破裂，引起血红细胞及白细胞液中有关成分干扰，所用的离心管、乳头滴管及一切接触血液样品的仪器宜先洗净后用生理盐水(0.9%的氯化钠水溶液)洗涤或者全部烘干。蛋白质是这类样品的重要成分，也是痕量元素分析的普遍干扰物，消除办法有：加入氢氧化铝悬浮液凝聚；用三氯乙酸或稀高氯酸聚沉；渗析使之与水相分离；用适当稀释剂使不凝结。样品还可能存在纤维素、各种糖类、代谢物的干扰，要针对不同情况消除，必要时宜将试样全分解。这些在样品制备部分还要详述。

2. 固态物料[8]

这类样品包括动物的皮、毛、甲、肌肉及组织，植物如农作物及中草药的实、叶、根、枝和干，医院及有机化工厂的弃物和某些生活垃圾等。这类试样的基体除大量有机物外，还有相当大量的无机物(灰分)，而且有机成分较其它试样复杂，更难分解。如毛发、皮肤、甲壳等均较稳定，其中的无机痕量成分均与各种有机成分牢固结合，不能用简单的溶剂浸渍提取。由于干扰严重，常规痕量分析中多用燃烧法或干灰法除去有机物基体，但这样不少无机痕量元素如头发和皮革中与蛋白质结合的铬、铜有相当部分挥发损失。所以，这类样品的分析困难首先来自溶样。此外，生物固态物料试样的清洗、保存也是很大的难点。例如发砷的测定结果多受到质疑[5]，特别是对于砷的职业接触人员更加如此。由于未找到合适的发样清洗方法，无法区分外界环境沉积成分与机体的新陈代谢产物。铬的分析也存在类似问题[5]，大多数生物试样铬含量很低，要求方法的灵敏度高，而采样、溶样、测定各环节都存在很多误差源，有时同一样品不仅不同实验室之间结果出入很大，就是同一实验室的不同人次，铬含量测定数值可从 $10^{-7}\%$ 到 $10^{-5}\%$，差异达几百倍。

(二)检测成分

当代生物材料的痕量分析中元素种类、浓度量级、存在区位及态势都受到特别重视。

1. 元素类别

目前生物材料的有关分析中金属元素仍占一定比例，但非金属成分及有机物的比重越来越大。以人体为例，

占总重量 99.95%的宏量元素有氧、钙等 11 种,40 多种痕量元素仅占 0.05%[9]。随着痕量分析技术和方法的进步,确认必需微量元素的数目在不断扩大,大约每 10 年增加两种[10]。有毒元素主要有镉、汞、铅、砷、铍、钇、钪、铀、钍、镭等。此外,还有铝、镧、铈和其它稀土元素,在生物体中的作用日益受重视,也是生物材料痕量分析关注的对象。

2. 浓度量级

生物材料痕量分析对象包括各种层次的低浓度组分[11],其浓度范围以 10^{-4}% ~ 10^{-7}%级为主。例如,人体的葡萄糖耐量与铬有关,人体铬量失衡可导致糖尿病,在病因分析中需要检测体液中 10^{-7}%级的铬;又如,锌是生物体及人体的必需微量元素,已知锌至少和 25 种酶结合,参与许多代谢过程。某些海洋软皮动物及人的泪液锌量甚高(可达 10^{-2}%级)。如果人体缺锌就会影响与运动及生长有关的多种生理功能,有时锌量异常的原因涉及其它元素的积累,例如环境中生物体内镉的致毒就是由于残留镉积存到相当浓度,破坏体内的锌-硫平衡,使锌脱离有关的体内循环,这样,生物体内 10^{-2}% ~ 10^{-7}%级的锌、镉浓度测定就成为不可缺少的项目。

3. 区位及种态

早期分析测试多以确定一定元素的有关性质及总含量为首要任务,而当代生物材料的痕量分析已突出区位及种态分析的重要性[12~14]。在深入的药物研究中,需要弄清各部位的功能与所积存的痕量元素的关系;在污染物积累研究中,不同器官对毒物的富集能力不同;酶的催化能力与活性中心的痕量元素不无关系。这些说明进行不同组织、不同部位的局部、表面及微区分析是必要的。局部浓度的深入研究表明,有机氯农药在生物体各器官中的残留情况不同,一般这类毒物在生物体内代谢速度很慢,累积时间长,容易通过食物链滞留于人体。如 DDT 在人的血液、大脑、肝和脂肪组织中的含量比例为 1:4:30:300,狄氏剂为 1:5:30:150。总之,过去曾把重点放在选取一均匀样品代表所测试的总体上,但现在生物材料痕量分析中已大大增加了对局部浓度测量的注意。与此相联系,痕量元素的种态研究已发展成一个专题,当另节详论。

二、研　究　方　法

生物材料痕量分析的研究方法是指有关的工作条件、使用的手段和仪器的发展水平和趋势。这方面的主要特点如下。

(一)检测方式

当代生物材料痕量分析涉及多种检测方式的结合,主要有:

1. 化学分析与仪器分析并重

60 年代以后,在生物材料痕量分析中仪器分析得到了长足进步,经历了从简单的比色计、老式光谱仪和经典电化学滴定发展到当代的高新化、自动化、计算化的过程。与此同时,有关的化学分析也有很大发展,由于它比较简便、经济,迄今仍在基层单位的例行分析中应用。从 70 年代起,一些发达国家如美、英和前苏联的分析化学界曾就痕量分析中的化学法与仪器法的地位和作用进行过深入讨论[15~17];到 80 年代,普遍认为化学分析与仪器分析的作用是相辅相成,不宜独尊,亦不可偏废。除某些干法分析和无损分析外,实际上大部分仪器分析主要是在指示终点、确定最后测定结果、判定最终响应方面发挥作用;而化学分析则是预处理、各种分离和富集步骤的基础,它实际上也是大部分湿式仪器的理论依据。例如著名的硫化氢系统定性分离反应,一百多年来主要在化学分析数学中起作用,但从 60 年代起,它又成为一门全新的痕量分析技术放射化学分析的基础,此后屡经改进沿用至今。

2. 湿式和干式相结合

湿式分析法指主要在水溶液及有机溶剂中进行的分析方法,在生物材料痕量分析中占重要地位,这是由于作物生长和人类乃至动物的生活包括人体及生物体液、中草药汁及各种果蔬汁中,水溶液本身是重要分析对象和水的溶解能力强的缘故。今后在海洋化学、生物化学及环境科学中,湿式的痕量分析方法无疑仍将继续得到发展。随着高技术的发展和生命化学研究的深入,干式分析监测方法在生物材料痕量分析领域中已逐步得到应用并在扩大,例如资源卫星、相关光谱技术、激光雷达对动态生物有害成分的观测有重要作用,X 荧光对生物材料中痕量元素本底值调查是一种必要手段;电子探针、电子显微技术对生物材料的表面分析是一类不可缺少的手段。

3. 静态和动态结合

目前大多数生物材料痕量分析测试对象是静态的或离体的,即将试样采集后送入实验室处理得出测定结果。

随着自动化程度的提高和计算机的广泛应用，在快速和连续自动化分析技术已有很大发展的基础上，已可进行生物材料中痕量成分的现场和原位测定，即动态测定。例如，用微电极进行血钙的跟踪检测，呼气、废液及实践现场的排污和毒物的自动报警等。分析时间缩短到以秒计的高速分析技术已系统化[18]，其特点在于制样、称样、溶样、加液、终点确定及反应与作用均已高速化。有关的仪器有自动滴定仪、程序自动分析仪、连续流动式自动分析装置及流动注射分析仪等，有的达每小时200样。据此可实现过程分析。

4. 同时分析与联用技术

生物材料大都是天然产物，其成分极复杂。例如，中草药多用复方，其浸汁的成分不是单味药成分的简单加和，而是衍生了更多的新物质，需用同时测定的有关技术，方能取得突破性进展。近年来相当多的多成分分析仪器如等离子光谱分析仪、质谱分析仪、X荧光光谱分析仪及中子活化分析仪等在生物材料的痕量分析中得到应用，但价格较贵、辅助设备多、维修费用高，因而限制了它们的推广与普及；一些经济、实用、方便的同时分析技术如高分辨率的气相色谱、高效液相色谱和离子色谱等，得到了迅速发展。用多试剂衍生、多柱和多检测器组合以及多梯度洗脱系统的高效液相色谱技术，可望给中草药的分析以新的推动。为了得到更多的信息，高效分离的色谱技术和高灵敏的检测技术联用，可以减少预处理、进行种态的同时分析，取长补短地解决灵敏度和选择性问题。在各种联用技术中色-质联用仪信息量大、相关因素多，可快速有效地测定生物材料中各种痕量成分，分析精度高，并能对谱图自动检索，能同时鉴定的化合物达200种以上。其它如色谱-微波等离子体发射光谱联用，可以同时解决有机元素和金属元素的痕量分析问题，且不受基体干扰，不用随时卸换不同检测器，较大地简化操作步骤。此外还有色谱-红外光谱，质谱仪与离子显微镜技术组合而成的直接成象离子分析仪等，在生物材料痕量分析中大有应用潜力。

（二）方法学

生物材料痕量分析的方法学是指它所特有的研究方式的综合。它具有学科综合性强、处理的数据量大，社会联系面广等显著特点。

1. 学科综合性强

生物材料的痕量分析建立在生物学如植物生理、生物化学以及许多化学分支如配位化学、有机化学和物理化学等的坚实基础上，利用了近代分析化学实验及物理测试技术等的各种先进成果，还与应用数学、计算技术有极密切的联系，是各门学科相互渗透、各种技术相互借鉴的产物。

70年代以来生物化学特别是生物无机化学的进展，开拓了化学仿生学这一新领域，提出了许多新的化学测试和分离、富集方法，如卟啉、冠醚、酶制剂和模拟生物膜制成的各种高聚物膜、修饰电极等，都是这方面的新成果。例如卟啉的铜、铅、镉、锌的螯合物的摩尔吸光系数在10^5L/mol·cm级，可直接用于光度法测定10^{-7}%级的这些元素。酶制剂的引入对生物材料痕量分析的选择性改善有重要启示[19]，一种酶只能催化特定的反应，如荧光酶只能催化某种荧光素的氧化反应，分子结构稍有改变，酶促反应就中断。

在配位化学的基础上，从80年代以来发展了不少新的分析体系和分离手段，如多元配位化合物体系和螯合树脂等。其中缔合染料及表面活性剂构成的超高灵敏显色反应，摩尔吸光系数达（10^6～10^7）L/mol·cm[20]；乙二醛-双（邻-巯基缩苯胺）改性的螯合树脂，成功地从海水中富集10^{-7}%级的金，这是一般沉淀法或萃取法难以达到的；近年来还提出了生物藻类[21]及溶膜[22]富集方法。这些都可望在生物材料的痕量分析中展示新前景。

2. 数据处理量大

生物材料痕量分析研究具有统计性，例如要确定某一地方病中痕量元素的功能，需要对不同地区、不同年龄、不同性别组的人群体液、发、甲或其它可取试样进行分析。为了得到稀土元素对作物的增产效果的确切信息，需要得到不同种类、不同季节、不同地域、不同剂量下的积累变化数据。如果这些可变因素只取5个水平，就可得到1万多个数据。对某地区的作物痕量元素的功能进行调查，通常要求选择若干个（有时是成十、成百个）采样点，按日期或其它时间区间和不同土层深度及断面采样，再与作物的根、茎、叶、实的目标成分含量比对，将所得数据按一定的数学模式处理，从而得出某些规律及结论。这也将涉及成分的数据和复杂的计算。

3. 社会联系面广

除一些固定样品的分析外，生物材料痕量分析早已超出个人、单个实验室的工作规模，而联系着一定地域、某个行业，有的工作甚至是国际性的（如南极企鹅体中铅量的积累、放射尘及大气排放物的流向等），也显示出国情和民族特色的影响。例如，80年代以来国家组织力量对某些地方病有关的痕量元素如钼、硒、碘，结合相应地区

的土壤、作物、人体指示器官进行分布探查，就联系了化学、环保、农业、卫生等许多部门。

第二节 微量元素种态分析

上节已提到痕量元素的种态研究的重要。生物材料痕量分析中论及的种态，泛指物种(species)、形式(form)、形态(state)等目标成分存在的实际化学形式。虽然早就知道单质和化合物概念的区别，但只是从80年代以来，由于痕量分析的进展，种态分析才逐渐系统化[12~14,23]，形成特定的"层次"概念[24]，建立了相应的"流程"，成为受重视的前沿课题[12,23,25]。

一、种态分析的层次

为了确定目标成分的实际化学形式及其含量，即进行种态分析，首先应按不同的分析要求将种态分类，进而根据各种态的特征确定种态分析的层次或水平。在生物材料痕量分析中，均指水介质而言。

(一)种态的分类

痕量成分的化学种态的分类是根据与该成分有关元素的特定形态在各学科领域中的实际作用确定的。例如，60年代发现延续到今天仍在改进的顺式二氯二氨合铂系列化合物有强抑癌作用，而其反式物却无此效应，说明异构体反应性能存在巨大差异，其原因与分子识别能力有关；pH 4时铝盐溶液对鱼类的毒性，与水解生成$Al(OH)^{2+}$的这一特定种态的优势分布有密切联系；又如V_{B12}及其衍生物中钴有3种价态[26]，功能各异。

1. 常见的种态

一般可将痕量成分的种态粗分为6组[27]：溶解态和非溶解态、胶态和非胶态(其胶态及假胶态，后者指吸附于其它胶体物质上)、有机态和无机态、离子态和非离子态、络合态和游离态(或非络合态即简单的水合态)、不同价态。还可根据研究要求和方法细分，例如离子态又可分为与高聚物或大分子结合的离子和游离离子(水合物)；络合态也可以再分为简单配合物和复杂(多元混配、缔合等)配合物；基于螯合树脂分离，分为"稳定态"和"不稳定态"；根据阳极溶出伏安法测定，分为"活性态"和"非活性态"等。

2. 种态的颗粒尺寸和一般特征

水介质中痕量成分的各类种态的颗粒尺寸和一般影响分析的主要特征如下：①粗分散体系(悬浮体、乳状液)，粒径>0.1μm，颗粒不通过滤纸，为无机或有机沉积物，痕量成分通过物理吸附或作为构晶离子进入晶格组成。②胶体分散体系(溶胶)粒径0.01～0.1μm，颗粒可通过滤膜，痕量成分本身的化合物如金属的氢氧化物、硫化物形成真胶体；也可吸附在无机化合物杂质以及蛋白质、纤维素胶体上成假胶体，通过物理吸附、化学成键或多相反应形成。③真溶液，粒径小于0.01μm，其中大分子结合物如金属蛋白质、腐植酸盐、酶，粒径近于0.01μm；有机配合物如低分子量氨基酸、巯基化合物、有机碱配合物，粒径在0.001～0.01μm，它们主要进行氧化还原、成盐和配位反应。④无机配合物，粒径在0.001～0.01μm，主要化学形式为碳酸盐、氢氧化合物，以酸碱反应、水解反应为主。⑤游离态，粒径～0.001μm，包括离子和电中性分子，均呈水合物，进行水合作用。

(二)种态分析层次的划分

生物材料痕量分析中有关成分的确定可按不同的要求和复杂程度分为不同的级别，这就是种态分析的层次。定性上根据分离和测定方法的具体内容来划分，并在定量上确定相应的"种态分析参数"进行表征[13]。

1. 初级种态分析

用某种溶剂浸渍基质，提取后测定残渣和溶液中目标痕量成分的总量。旨在考察其溶解情况及其在液、固两相的分布，相当于区分溶解态和非溶解态、部分有机态和无机态(如以水为溶剂，则可溶物多为无机态)。其有关种态参数为提取率、残留率和浸留比等。

2. 次级种态分析

对残渣作进一步提取、或对溶液作进一步分离(例如用离子交换树脂分离或有机溶剂萃取)，再测出不同相中目标痕量成分的含量。目的在于区分前述6类态组的中间诸态(如胶态和非胶态、有机态和无机态、离子态和非离子态等)，并确定其量的范围。

3. 第三层次

这是种态分析的更高层次，指对各种态在分子水平上作进一步研究。例如，对残渣作表面分析以及确定溶液

中的络合物组成、一定离子的电荷及元素的价态等。

二、种态分析的流程

种态分析的层次通过实际分析流程或方框图来体现,不同层次的流程均有特定的要求和目标。

(一)初级种态分析流程

图 2-1 饮料中痕量镍的种态分析[28]及图 2-2 中草药中微量元素的初级种态分析[27]流程可作为代表。

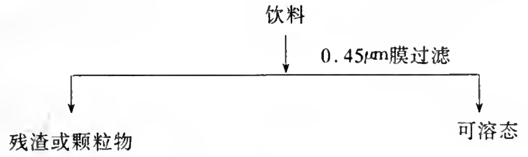


图 2-1 饮料中痕量镍的种态分析流程

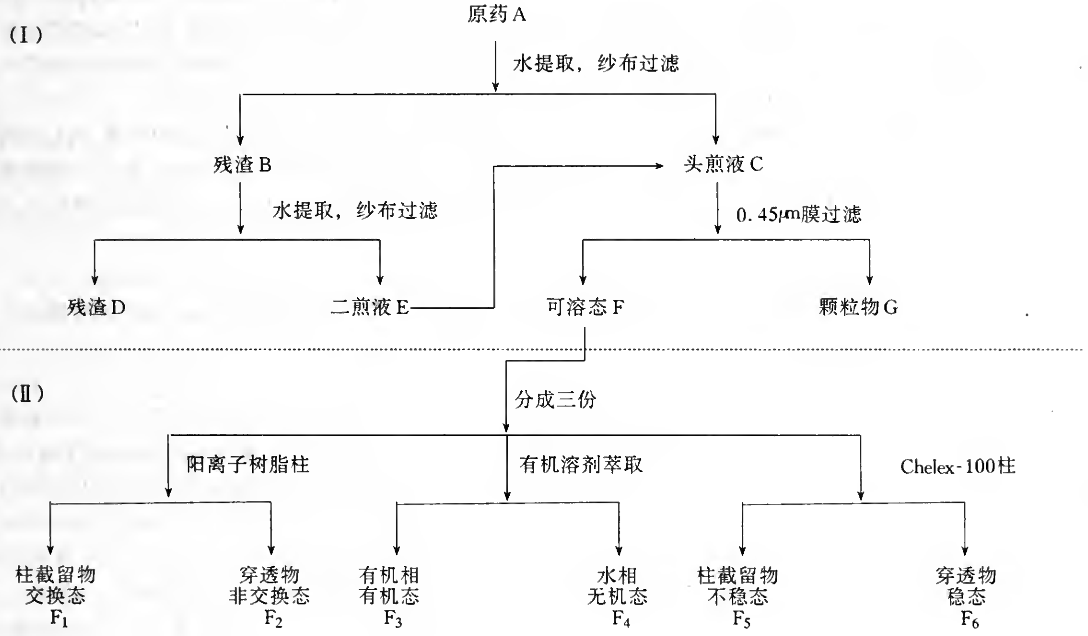


图 2-2 中草药中微量元素种态分析流程

从图 2-2 可见,在初级种态分析中,首先按粒径大小划分种态,规定以 0.45μm 孔径的膜为滤器,穿过的为可溶态,被截留的称为颗粒态[29]。采用 0.45μm 只是一个约定俗成的界限。据颗粒尺寸与种态分布的关系看,穿过此滤膜的目标成分即可溶态,除真溶液外还有一部分呈胶态。由上述可知,即使是简单的一次分离的初级种态分析,也能给出比单纯的成分总量分析多的信息。除下面还要提到的种态分析参数如提取率、残留率外,如图 2-1 的饮料总体中的镍还可用直接光度法或离子选择性电极法测定,同时用酸消解法校核结果,从两者的差异可察知镍的其它种态。如能多测定几个元素,则还可对各元素的吸附性能作出对比。

(二)次级种态分析流程

图 2-2(Ⅱ)列出了次级种态分析流程图的一部分即可溶态的进一步处理,实际上,颗粒态的连续提取也是次级种态分析的重要内容。

1. 可溶态次级种态分析程序

除上面提到的中草药种态分析中可溶态分析流程外，对天然水滤液中 Cd, Cu, Pb, Zn 等痕量成分的种态分析提出的一套螯合树脂分离、紫外灯照射破坏有机组分、阳极溶出伏安法(ASV)分析电活性组分的分离与测定相结合的程序[29]很有典型意义。这里提出的用 Chelex-100 螯合树脂(亚氨基二乙酸型)分离"稳态"、"不稳态"金属络合物的原则[29]是：当滤液中的金属络合物稳定性小于这些金属与螯合树脂上功能团络合物的稳定性时，它们进入树脂后发生配体交换被截留；而本身稳定性大的络合物则穿过树脂柱。程序中采用紫外光照射旨在区分有机和无机结合态，以避免种态改变或样品受污染。用阳极溶出伏安法，是由于该法可将金属成分分为电活性的(水合金属离子或不稳定的络离子)和非电活性的(稳定的络合物及呈胶体结合的金属)，且该法灵敏度高，适合水体中痕量金属测定。

2. 颗粒物连续提取程序

对底泥、土壤、生物废渣等的颗粒物提出的 5 步提取流程[30]有一定特色和代表性。其提取液分别为：①氯化镁溶液(pH 7.0, 1mol/L)，室温下提取 1h，离心 30min，吸取上层清液，以 AAS 法测定，得可交换态，大多为吸附在颗粒物上的离子。②乙酸盐溶液(pH 5.0, 1mol/L)，室温，操作同①。处理①的残渣提取物为痕量成分与硫酸盐的结合态，它们对 pH 值改变敏感。③0.04mol/L 盐酸羟胺-25% 乙酸溶液(V/V)，(96 ± 3)℃ 按操作①处理②的残渣，得到与铁、锰氧化物的结合态，多为难溶的氧化物。④30% 过氧化氢—0.02 mol/L 硝酸(pH 2.0)和 3.0mol/L 乙酸铵的 20% 硝酸溶液(V/V)，在(85 ± 2)℃ 时，将③的残渣用过氧化氢液搅动 3h；冷却后用乙酸铵液搅拌 30min，按操作①离心分离，提取物为与有机质的结合态，多为有机螯合物。⑤氢氟酸及高氯酸，将④的残渣用此混合酸提取液消化，提取物为残渣的灰分及结晶态，包括被吸留在残渣晶格中的成分。

为了确定这种逐级提取法中各步操作的可靠性，不仅测定了各次提取液中有关痕量成分的含量，而且同时测定了其中的 Si, Al, Ca, S, 有机碳及无机碳的含量，还对残渣进行了 X 射线衍射分析。结果表明，这是一套提取选择性好、颗粒物基体损坏少的较可靠的程序，对生物材料中的痕量金属成分的 Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Co 等的种态分析尤为适合。

(三)更高层次种态分析

旨在就具体样品和特定成分在分子水平上研究其种态，是初级和次级种态分析的深入。通常包括特定络合态和价态的分析。

1. 络合态分析

在海洋及生物体液中，各痕量元素的物种均呈络合态存在。在最简单的情况下也呈水合物，而水合物就是络合物，一般来说，多元络合态更为普遍。已对天然水中的铝[31]在阳离子交换树脂分离后，通过热力学平衡计算，确定了水合铝离子、氟铝络合态、硫酸铝和单体羟基铝络合态等各种存在形式；在不同前处理(水解、加热煮解)条件下，用分光光度法确定了水样中磷酸根和聚合磷酸根含量[32]；利用 2, 3-二氨基萘试剂对 Se(Ⅳ)的选择性反应，与阴离子交换树脂分离及盐酸还原结合，确定了水体中硒的离子态和非离子态[33,34]。砷、汞、铅和无机态和不同有机态的区分，是生物材料中痕量元素种态分析的重要课题；利用在不同介质中还原、冷冻挥发、气相色谱法测定，可确定不同价态的砷[35]和不同烷基胂化合物[23]；采用不同还原剂，控制适宜挥发温度、原子吸收法测定，可区分不同形式的无机汞卤络合物和烷基及苯基汞化合物[36]；已用气相色谱法与原子吸收光谱法联用，鉴别了四烷基铅及其降解产物三烷基铅和二烷基铅[37]。近年来还报道了茶汤中多元素[38]特别是铁[39]的种态分析研究，认为其中的 Al, Mn, Mg, Zn 等一部分以无机态存在，一部分以黄酮类络合物为主；铁则主要以 Fe(Ⅲ)的游离无机态存在。

2. 价态分析

这是在分子水平上进行种态分析的重要内容[23]。周期表中呈零价以外不同价态的元素共 39 个，在生物材料痕量分析中有实际意义的近 20 种。有的价态变化较少如 Fe, Cu, Hg 等，有的则多至 4 种(Mn, N, S)以上。测定氧化态无固定方法，系利用多种方法的结合。由于氧化态不同，反应性能、反应类型及所生成的产物的化学组成均不同，均可供利用。例如 MnO_4^{2-} 只在碱溶液中稳定，显绿色，而在酸中则会产生歧化反应；Fe(Ⅱ)与 8-羟基喹啉(OX)形成 $Fe(OX)_3$ 配合物($\varepsilon_{581} = 5 \times 10^3$)，而 Fe(Ⅲ)则形成 $Fe(OX)_3$($\varepsilon_{581} = 4 \times 10^3$)，组成虽同为 Fe:OX = 1:3，且 ε_{581}值也相近，但后者可萃取，而前者则为配阴离子。这些性质特征对价态测定均很有意义。关于 SO_3^{2-}，$S_2O_3^{2-}$，S^{2-} 共存时各组分的测定，Fe(Ⅱ)及 Fe(Ⅲ)的测定，H_2S、H_2S_x 和 $H_2S_xO_y$ 及其盐的分析方法，以及 Cr(Ⅲ，

Ⅵ), As(Ⅲ, Ⅴ), Se(Ⅳ, Ⅵ), N(Ⅲ, Ⅳ, Ⅴ), Mo(Ⅴ, Ⅵ), Hg(Ⅰ, Ⅱ)等不同氧化态的分别共存分析,已有很多文献报道[2]。已对生物材料及环境中砷、铬、铁、硒、碲的价态分析方法[40]作过验证。总的说,确定氧化态无固定程式,系根据其反应性能、类型及生成物化学组成的不同,用多种方法结合进行,必须从溶样这一步开始注意。

三、种态分析参数

种态分析参数是种态的定量表征。目前只提出初级和次级两类。

(一)初级种态分析参数[13,14]

参照图 2-2(Ⅰ),A-G 表示中草药从原药到颗粒物的各级分,初级形态分析参数导出方式如下:

令 W_i、P_i(i = A、B、……E)分别表示某级分的总重量(液态则为体积,有时将其密度近似视为 1)及目标成分或元素在该级分中的含量(%),则

头煎提取率:$T_1 = W_C \cdot P_C / W_A \cdot P_A (\times 100\%)$

二煎提取率:$T_2 = W_E \cdot P_E / W_A \cdot P_A (\times 100\%)$

总 提 取 率:$T = T_1 + T_2$

头煎残留率:$L_1 = W_B \cdot P_B / W_A \cdot P_A (\times 100\%)$

二煎残留率:$L_2 = W_D \cdot P_D / W_A \cdot P_A (\times 100\%)$

头煎浸留比:$Q_1 = L_1 / T_1$

二煎浸留比:$Q_2 = L_2 / T_2$

总 浸 留 比:$Q = L_2 / T$

W_i 与 P_i 的单位应分别相同。通常固体级分重量单位为 g,液体级分体积以 mL 计(测出比重后换算为 g);含量单位均为 $\mu g \cdot g^{-1}$ 或 $\mu g \cdot mL^{-1}$。

(二)次级种态分析参数

参照图 2-2(Ⅱ),仍以中草药为例,考察其次级形态分布。各项导出方式如下:

颗粒吸附态[G] = $W_G \cdot P_G / W_A \cdot P_A (\times 100\%)$

可溶态[F] = $W_F \cdot P_F / W_A \cdot P_A$

游离阳离子态[F_1] = $W_{F1} \cdot P_F / W_F \cdot P_F$

[F_2]~[F_6]的规定与[F_1]相同,均表示成百分数,按相应实际形态命名,如[F_2]为非交换态、[F_3]为有机态……等。

无论初级或次级种态各参数间均应遵循物料平衡原则。例如,某目标成分在头煎渣 B 和头煎液 C 中的含量之和应等于在原药 A 中的总量;对于 F、F_1 和 F_2 之间也有类似关系。

四、特定要求的种态分析

这类方法涉及生物材料原态分析、干法及物相分析等,是种态分析技术中较重要的内容。

(一)生物体液原位分析

主要用于痕量成分的毒理或病理研究[41,42]。其特点是直接在体内或对取出的体液如唾液、尿、血等保持原态,即不经过复杂前处理进行有关成分的测定,如细胞液中 Ca^{2+} 活度系用微电极法直接进行体内测定。又如将某种药物用 ^{99m}Tc 或 ^{186}Re 标记后(如标记的有机磷络合物)注入动物体内,考察其吸收、分布或代谢情况时,系将体液样直接进行 HPLC 分析,测出原药存在形式的变化。这类课题属于高层次体态分析。

还报道过确立体液或水样中离子形式的"穿透曲线"方法[43],将试样分别多次进行阳、阴离子交换树脂分离后测定。如痕量成分在溶液中以一种形式存在,则根据试液通过简单的阳、阴离子树脂并联交换后进行分析的"一级穿透曲线"就可确定;如该成分在溶液中同时以多种形式存在,则可用前次交换后的流出液再行并联交换的"多级穿透曲线"确定其性质。

(二)干法

生物材料固体样品中痕量成分的化学种态用干法确定最好。生物组织切片、颗粒物、大气飘尘、废渣和催化剂中的特定组分的种态分析,多从干法着眼。因为湿式溶样过程中化学变化复杂,必然影响价态或改变原来的化学形式。常用的干法有 X 射线粉末衍射法(XRD,主要用于鉴别晶形)、电子显微及微探针技术(研究颗粒及样品

微区的化学组成)以及某些光谱技术如光电子光谱(ESCA)、激光激发拉曼光谱(LERS)和 X 射线吸收光谱(XRAS)、X 射线荧光法等。

(三)物相分析

常用于金属腐蚀产物、氧化膜、锈层等的痕量成分分析[44],也可移植于生物材料分析。除前述干法外,常用的湿法是选择适当的溶剂系列液以溶解目标成分,而留下的基体实际上不变。例如用甲醇(65℃加热)可溶解多种硫酸盐、铜和锌的氯化物;氨基乙酸(30%,90℃)主要溶解二价金属氧化物;氯化铵(10%,常温)溶解一些易成氨络合物的金属盐和氧化物。这类系列溶剂一般适用于处理厚度在 0.05μm 以上的膜层。

第三节 痕量分析的玷污与损失

生物材料的痕量分析难度较大,引进了许多常量分析及一般工业分析甚至其它领域的痕量分析中难以发现或不必考虑的新问题,主要是空白、玷污、损失[45]以及与之相关的实验室建设问题[10]。

一、空　白

分析测试中的空白指由非待测成分引起的响应值。在痕量分析中,它是一种严重干扰源,并且是评价分析方法的重要指标。分析检测限是空白值的函数:

$$\Delta x = \overline{\Delta x} + n \cdot \Delta\sigma$$

式中,Δx 为检测限;$\overline{\Delta x}$ 为测定的空白值的平均值;$\Delta\sigma$ 为空白值的标准偏差;n 为取 2～6 中的任一正整数值。

(一)空白的分类

通常将空白按其来源分为仪器噪音、试剂空白和工作环境空白几类。仪器噪音与测定方法及所用仪器有关,通常在说明书中介绍,此处不赘述。

1. 试剂空白

指所用试剂中的固有杂质及其在试样特定成分检测时的响应。包括:①背景值,指试剂所含杂质的品种和量,其与待测成分相同的部分会在测试时被检出,使分析结果偏高。②杂质响应值,试剂虽不存在被测成分,但因其含有杂质仍然可在待测成分检测时产生信号,对测定结果的影响可正可负。背景值可独立测定,与试剂规格有关。通常把各种试剂按纯度分成工业纯(或试剂级)、化学纯、分析纯和超纯 4 级;也有按测定方法分级的如光谱纯、色谱纯、电子纯,指用相应检测方法得到的空白低于相应检测限。实际中应按需要选用。

2. 工作环境空白

此处工作环境泛指分析测试操作的空间条件,包括小环境(即所用器物如玻璃仪器、过滤用品)和大环境(指实验室甚至包括操作者本人),它们在待测成分测试时引起的响应值构成工作环境空白。其特点有:①不确定性。例如样品经玛瑙研钵研磨后,引入 Al、Ca、Mg,标准铜筛引入 Cu、Pb、Zn 等杂质;某些生物样品如肝、肾等组织经钛刀切割引入 Fe、Ti 等杂质;操作者的金丝眼镜、耳环、戒指等引起的相应成分本底值提高等。这些因素只能定性估计。②总体性,将盐酸置于不同材料的烧杯中蒸发,在余液中检测出的杂质的差异不足以确定烧杯材料的单因子影响,而体现了工作环境的总体影响。

(二)空白的降低

空白的降低有重要意义,有时由于采取新的降低空白措施而发展了一门全新的技术,如石墨炉原子吸收及离子色谱的开发就与空白的降低有密切关系。

1. 降低空白的主要方法

通常有:①化学净化,包括将试剂进一步提纯。例如,用扩散法提纯易挥发的试剂,从而得到高纯度的盐酸、氨水、氢氟酸等;进行化学处理,将待测成分提取使之与基体及其它杂质分离,例如用 $Al(OH)_3$ 共沉淀尿及废水中的微量铊,从而大幅度降低空白;改变化学体系,例如用碱性染料大阳离子缔合 CdI_4^{2-} 阴离子时,SCN^- 体系空白低于 I^- 体系;选择低空白的分析体系,适用于各种测定方法。②实验环境净化,主要是建立洁净的实验室,提高环境洁净等级,使用洁净通风柜、工作台和手套箱,例如实验室中大多数空白值来自 1～10μm 的微粒,使用 HEPA(层气流级空气)过滤器,可使空气净化到 0.3μm,从而大幅度降低环境空白;工作人员操作洁净化,包括头

发、指甲、眼镜的净化。

2. 空白校正

通过空白试验及其它对照试验进行总体修正。①空白试验，指在相同测试环境和条件下，按照与样品分析完全相同的操作，对不含待测成分的与样品组成相似的基体平行同步进行的试验，其目的在于求出空白值，即由各种试剂、仪器以及工作环境在该测试操作条件下所引起的响应值的总和。空白试验的关键是选择合适的基体，理想的基体是除不含待测成分外，其它一切方面特别是化学组成都与样品相同。通常用蒸馏水或合成样品作基体。②标准加入，在试样中加入待测成分系列作出工作曲线，外推到纵轴的截距以求得响应值，再按线性回归方程算出或在工作曲线上查得测定值。此值中已包含了空白校正的平均值。

二、玷　　污

指样品中存在的在该测试条件下引起响应的杂质。主要来自试剂、工作环境和某些分析测试操作。

(一)试剂

生物材料痕量分析(尤其是湿式分析)中用到的试剂很多，其玷污也是多方面的。

1. 水

超纯水的杂质在 10^{-9}(ppb)级，已可满足痕量分析要求；一般蒸馏水含的铜、锌和铁达 10^{-6}(ppm)级，不适合低浓度分析，只宜作提纯用的原料水。①高纯水的制备，作为原料水的一次蒸馏水，除氨、汞、游离氯及多环芳烃外，很少有能在100℃时挥发的或其它阴、阳离子成分，因此蒸馏水中的杂质通常来自冷凝器、接受器及蒸气流雾滴的夹带。这类玷污常用多次蒸馏或最好是亚沸蒸馏(即减压或在沸点以下抽气)消除。除蒸馏法外，离子交换法更为常用。使用强酸型阳离子和强碱型阴离子交换树柱的混合床或串联柱，可充分除去水中的阳、阴离子，其比电阻达 $10^7\Omega/cm$，得到的水俗称去离子水。用此法，非电解质、胶态物质等不能除去，而且树脂本身还会溶出少许有机物以及分解释出的胶状物质等。这样的水不适于放化分析(胶体吸附痕量放射性成分)、超纯分析及某些有机分析，需要将其用石英器再蒸馏，以此可得到仅含 10^{-12}(ppt)级锌、铅、镉和铜的特纯水。此类水经三次蒸馏仍含 1.6×10^{-9}的二氧化硅，但一般蒸馏两次已能满足生物材料痕量分析的要求。②高纯水的贮存，这是痕量分析玷污的一大问题。水在贮存过程中还会侵蚀仪器引入杂质，吸收大气尘埃，特别是由于微生物作用而变质。例如离子交换装置中的水积存以后有异味，纯水可能在长期存放中释出絮状微生物酶菌菌株。因此，在某些生物学试验、生物材料痕量分析中，或者为制备某种长期存放的溶液时，已纯制的水还需要用紫外线或其它辐照以灭菌。无论用玻璃还是塑料容器，在长期贮存中受器壁释出的杂质污染是不可忽视的。

2. 有机溶剂

生物材料痕量分析中广泛使用难溶于水的溶剂进行萃取，也使一些与水混溶溶剂作色谱流动相或提取液的组分。①杂质，对甲醇、乙醚、已烷、三氯甲烷等常见有机溶剂的研究表明，它们都含有近30种无机金属杂质，其中Fe, Na, V, Zn以及 Cl^-, SO_4^{2-} 都在 10^{-9}级，灰分达 10^{-7}级；含有机玷污组分则更多，例如，有的市售三氯甲烷加浓硫酸即显深红色。这些杂质在色谱法中使峰形畸变，在光度法中使空白升高，在极谱及其它电化学分析法中使波形复杂，构成严重干扰。②提纯，最常用的方法是蒸馏，其金属杂质含量可经蒸馏而明显降低。有机杂质如苯中的酚、氯烃类中的同列系物，以及原料或在存放中由于光、热等作用产生的游离基化合物(如乙醚中的过氧化物)，需要经化学处理除去后(如用浓硫酸、浓碱反复脱色)蒸馏，或在贮存过程中加适当还原剂以阻止异类化合物的生成。有机溶剂中常含少许胶体，在高效液相色谱中会使柱压升高，用前宜用 0.45μm 膜滤除。所含的少量水可用脱水剂如分子筛去除。

3. 无机试剂

需作必要提纯，因为无机试剂所含杂质多在 10^{-6}级，且难于除去。常用的提纯方法有等温扩散法、蒸馏法、原料气纯制法和预处理法。

(1)等温扩散法。该法适宜于提纯某些易挥发的试剂，如盐酸、硝酸、氢氟酸、氢溴酸、亚硫酸、乙酸、氨、过氧化氢等。通常系将试剂原液和高纯水均用合适的广口瓶或烧杯盛好，同置于一耐腐蚀的洁净、有盖密封容器(常用干燥器或钟罩)中，于室温下放置一定时间，待试剂挥发并扩散入吸收的水中即得。此法得到的试剂纯度好，但浓度不高，平衡达到时间较长(2～3天)。

(2)蒸馏法。是提纯液态试剂(包括汞)的主要方法，有常压、减压和亚沸蒸馏之分。常压蒸馏适于稳定试剂，

通用石英仪器进行，可除去大量杂质。但在蒸馏条件下呈挥发性的金属成分亦进入馏分，无法用此法提纯（如盐酸中的锡、锗、高氯酸中的铬、锡，有时反而在蒸馏时得到富集）。对于那些在高温沸腾时可能分解的试剂，如氢碘酸、氢溴酸宜用减压蒸馏法提纯。亚沸蒸馏法可用于较大量地提纯各种液态试剂，办法是在用石英导管封闭的散热器中加热原液，控制其温度低于该压力下的沸点 1～2℃，经石英冷凝器流出的蒸馏液以聚四氟乙烯瓶承受。该法通常可使杂质含量降低 1～2 个数量级，但速度较慢，48h 可得 1L。

(3)原料气纯制法。盐酸、氨、氯化铵等均可把纯制的原料气通入高纯水或直接由气相反应制得，其关键是将原料气提纯。常用方法是使其通过合适的吸收液或吸收管以除去痕量杂质。化学分析测试特别是生物材料痕量分析中常用的各种气体如压缩空气、氢、氧、氮、氩、氨等，其纯度不可忽视。它们几乎都含有水汽、颗粒物、油类或某些有机物等杂质。贮气钢瓶及输气管道也会引入油、金属尘、塑料添加剂、橡胶填料等。如有必要，常需专门纯化（例如用适当试剂选择性吸收）。

(4)化学预处理法。固体试剂，特别是一般的碱和盐的提纯多用重结晶法。更常见的是将杂质在临用前用萃取、共沉淀或吸附法除去。许多缓冲溶液中的杂质也须在使用前用一定的有机螯合剂的溶液处理，例如用双硫腙的三氯甲烷溶液除去重金属离子等。

4．有机试剂

主要有各种螯合剂、树脂和吸附剂等。

(1)螯合剂。是有机试剂的主体，既可作沉淀剂又可作萃取剂，常用的有 8-羟基喹啉、铜铁试剂等。它们常含有其合成和制备过程中带入的原料及副产物，又有铁、铜、锌等多种金属杂质。超纯的 EDTA 中尚且含有 10^{-6}级的金属成分，其它一般合成的有机试剂纯度可想而知。许多螯合剂由于本身是许多金属的有效作用者，提纯颇难；还有些试剂如偶氮胂Ⅲ、二甲酚橙等合成步骤多、产率低，最后产物中常混有多种同列系衍生物，这些杂质影响它们的分析功能，大都成为试剂空白的主源。这些仅靠通常的纯化办法如重结晶法不能达到目的，只有改善制备操作和工艺以得纯品，用制备色谱法分离效果较好。

(2)树脂及其它吸附剂。各种螯合树脂、离子交换树脂、色谱固定相以及一些吸附材料如纤维素、活性炭中所含的重金属常达 10^{-6}级以上，在注意选用本底值低的纯品的同时，主要考虑其表面玷污，因而特别注意其清洗操作和贮存方式。清洗树脂的一般操作是：先用蒸馏水浸泡后漂洗 5～6 次，继而用甲醇、乙醚、戊烷或二氯甲烷进行 24h 索氏提取。然后将这样清洗过的树脂烘干并贮存在氮气氛下；也可以在例如用甲醇提取后，作为甲醇的浆液贮存。研究表明，湿法贮存比干法好，空白低。

(二)工作环境

指直接与实验有关的空间设施，主要指器物及空气。

1．器物

仅指与试样及溶液直接接触的各种器皿、用具和用物，通常包括玻璃与陶瓷、石英、塑料及金属制品等。

(1)玻璃。常用的有两大类，即硬质玻璃和一般玻璃。前者主成分为硅、硼、铝，后者则含较高的碱金属成分。在生物材料痕量分析中，玻璃引起的玷污甚为严重。要测定常见元素如硅、硼、铝、钙等，要尽量避免溶液与玻璃器皿长时间接触，必要时甚至禁用。有色玻璃瓶系根据家用器皿料配方熔制，其原料包括相当大量的铁、锰氧化物以及多种重金属成分，从而使这些元素的玷污大增，因而在痕量分析中不应用这类瓶贮存溶液，如需避光，宜在无色硬质玻璃瓶外涂黑或包以色纸。在使用刻度移液管和量筒时，还要注意溶液，可能受标示刻度的涂料中的铅、锌等玷污。

(2)石英。此类器皿系用相当纯的二氧化硅熔制而成，含杂质少，耐水、一般试剂和强酸腐蚀，不耐碱及氢氟酸，但仍是痕量分析的优质材料。即使高纯石英中也含有 10^{-9}～10^{-6}级的杂质如 Al, Fe, Ca, Pb, P 等，这些杂质还可能来自制造石英皿的原料以及先前使用后的残留物。为了去除石英器皿的表面玷污物，新的器皿使用前应当用稀酸或其它合适的洗涤剂浸泡 1～2 天。

(3)塑料。常用的有聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯和聚四氟乙烯类制品，特点是耐酸尤其是耐碱的侵蚀。各种塑料均含有相当量的金属杂质（如聚乙烯中含钠、铝、氯、铁等达 10^{-5}级）、名目繁多的添加剂和有机物杂质。浓硫酸、硝酸、高氯酸及溴均可与聚乙烯及聚丙烯作用，有机溶剂用这类塑料瓶贮存时，日久瓶会软化膨胀和龟裂。塑料玷污的一个显著特点是各种试剂对它们均有渗透性，因而不易洗净，吸附杂质的能力很强。聚乙烯瓶盛盐酸，过几周后呈黄色，盛硝酸则呈棕色；聚乙烯分液漏斗以 4mol/L 硝酸摇荡，即有氮氧化物吸附，用 4mol/L 盐酸浸泡

过夜，氯离子水洗不净。硫化氢和氨也易被这类塑料瓶吸附。因此，为避免交叉玷污，用塑料瓶贮存各类溶液最好专用化。各类塑料(包括聚四氟乙烯)均不耐强热，温度较高，贮液中杂质更多。常用的其它塑料还有聚甲基丙烯酸甲酯(有机玻璃)、聚酰胺(尼龙)以及各种胶带和粘接剂(如环氧树脂)等，它们有独特的用途，但都不耐酸、碱腐蚀，杂质含量更高(锌、锑、钴量可达常量水平)。在生物材料痕量分析中，尽量不要让它们和试液接触。

(4)涂料。与塑料性质相似，在实验室中广泛应用。早期用石蜡涂层的玻璃瓶贮存氢氟酸，效果很好(耐蚀，但杂质含量高)；现已生产了多种有机硅烷，可涂于玻璃器皿壁上，除增加耐蚀功能外，也改善了表面性质；有机涂层还用来包裹金属部件如各种夹具、铁环和分液漏斗架等，以防止这些设备引起的玷污。但各类油漆及涂料本身常含有常量级的金属成分如钴、锌(作为催化剂、稳定性或其它添加剂引入)等，而且这些涂层易受热或其它作用而变形、脱落，因老化而变粉，从而引起新的玷污。它们还易吸附痕量有机物，在测定有机成分时应慎用。

(5)金属制品。在生物材料痕量分析中，与试样直接接触的金属制品主要有各类金属坩埚(铁、镍、银、铂坩埚等)、不锈钢或钛刀、勺、铲及进样针管等。除坩埚外，其它金属器物与试样接触时间短，且多用塑料代用品，其影响较小。在坩埚中铂器皿较常用。在氧存在下，卤素离子可与铂形成卤铂阴离子络合物，玷污被测溶液。在碳酸钠熔融和盐酸蒸发的条件(分解硅酸盐或生物材料的灰分)下，铁量高的试样可使铂溶出 10mg 之多。在使用铂皿时，要遵守久已成文的规则。在生物材料痕量分析的制样及试样处理中，陶瓷制品(如采样器、研钵、粉碎机缸等)常可和金属制品交叉代用(如测硅、硼时，用金属制件；测锌、铅时，用陶瓷品)，以避免相应玷污。

2.空气

在生物材料痕量分析中，空气引入的杂质玷污是不可忽视的。

(1)一般大气。指实验室所处的地理位置和气候条件下，室外周围(通称室外环境)空气中的各种杂质玷污。地表大气中含大量颗粒物和飘尘，其中的重金属含量，城市工业区为一般农村的 10 倍以上。大气玷污程度与城市的特点及气候亦有密切关系；同一城市，不同企业邻域大气污染程度也不同。气候对大气清洁程度影响很大，通常城市大气颗粒物均低于 $1mg/m^3$；但在风沙季节，可增加一千多倍。克服室外空气玷污的常用办法是将空气过滤，并在实验室设计从建筑选点到窗户夹层玻璃的安装作通盘考虑。此外，实验室门外应有缓冲室，以防止工作人员出入带进大气颗粒物和灰尘。夹层窗户的密封性能应充分良好，要设计得便于清扫。

(2)实验室空气。指各个实验室所特有的新的污染。它们包括各种酸雾(如盐酸、氢氟酸、硝酸的雾滴)，某些气体如硫化氢、二氧化硫、氨、氯及氮氧化合物，各种有机溶剂如乙醇、丙酮的蒸气，以及许多挥发性的无机和有机化合物如汞、苯胺、硝基苯等，它们对相应痕量待测成分的干扰不可忽视。另一方面，实验室的腐蚀性气体使各种设施锈蚀，扬起固体尘粒，造成新的污染源，并随空气对流循环而弥散于整个实验室。克服实验室空气玷污的途径主要有：精心布置，建立局部无尘操作区。尽快进行分析测试是避免长时间暴露的根本措施。

(三)某些分析测试操作

与试剂应用及工作环境有密切联系又有一定区别的操作，在生物材料痕量分析中既能引入玷污又能招致损失，其后果也相当严重。导致玷污的原因主要有仪器清洗和某些分离(如过滤、萃取)等。

1.仪器清洗

除一次性仪器外，仪器的清洗一直是痕量分析中的一大问题。为减少玷污需要很好选择洗涤液，并注意操作的适当。例如，一般新的硼硅酸盐玻璃烧杯在用前宜先在 1∶1 硝酸中浸泡 24h；用双硫腙法测铅时，分液漏斗亦须用硝酸浸泡，甚至其活塞孔也要用酸反复旋转洗净，否则空白将显著提高。

2.过滤

滤具引入的玷污有时甚为严重。常用的滤具有滤纸、滤膜及其支架如漏斗、滤架等。定量滤纸号称无灰，但实际灰分约每张 0.05mg，主成分为钙、硅、铁及 0.3%～1%的锌和锡。滤膜材料有硝酸纤维素或聚苯乙烯，它们的钠、铁含量为 10^{-6}级；聚氯乙烯膜则杂质更高，铁、锌含量高达 10^{-4}级。半熔玻璃砂滤器中的锌，甚至用蒸馏水即可溶出。漏斗架上油漆中的锌、金属支架上的铁，都容易在过滤时玷污试液。减压过滤操作的抽空系统还会带来水雾、大气飘尘、橡皮管中的碎屑玷污。消除过滤玷污的根本措施是尽量避免过滤，例如用倾泻和离心代替。滤纸应当选用小尺寸的，用前用酸洗涤后再用水洗，以尽可能除去表面及纸孔中的杂质。滤器则宜用水、酸、有机溶剂抽吸洗涤。尽可能用塑料管代替橡皮管，用磨口接头代替橡皮塞，或用塑料薄膜包裹塞使不与试液接触，漏斗架亦应如此处理。

3. 其它操作

例如用石棉网电热蒸发溶液可引进 10^{-5}级铁的玷污，通风柜出气口的挡板积累的细屑在停气反抽时可掉入试液，试剂瓶盖的酸雾与盐尘可在倾注溶液时随带入烧杯。来自分析工作者本人的玷污也很严重。例如，一个人在静止时散发出的微粒（皮肤、头发等的屑）和小水珠，粒径为 0.3～1μm，每分钟可超过 250 万个[46]。操作者手上的污垢、汗水和皮脂以及衣服的灰尘，几乎包藏了地壳层的所有元素，有些元素含量高得惊人（如 Mg 达 10^{-5}，Fe，Zn 达 10^{-4}以上）。分析工作人员的金丝眼镜、戒指、耳环也会引起相应贵金属的玷污。因此，操作者必须穿戴工作服、工作鞋、工作帽及手套，以预防衣服、头发、手上的微粒带进实验室在空气中的传播。避免用棉布、亚麻布的衣帽制品，因为它们不耐磨，会脱落大量棉绒。用涤丝混纺织物，耐磨且抗静电，适合作痕量分析工作服和工作帽。手套必须不透皮肤油和汗水，聚氯乙烯、聚乙烯、医用橡皮制件均有很好的防物理、化学玷污作用。分析人员进入洁净实验室前须经空气浴室去尘，每次进、出都要注意防尘。尽可能避免在室内做不必要的走动，以免扬尘。

三、损　　失

在生物材料痕量分析中，待测成分的可能损失是干扰消除应着重考虑的因素，损失常由于挥发、吸附及某些化学变化而引起。

（一）挥发

是导致目标成分损失的重要原因。

1. 影响挥发损失的因素

挥发损失首先取决于元素的特点，也和外界条件有关。①主要的挥发性成分及其种态，在生物材料中钠、钾常存在于细胞体液中，它们的氯化物于 500℃以上开始挥发，在 800～900℃完全损失，因而用于灰法处理样品时，必须充分考虑到这一点；铜、铁在生物样品（如血或其它体液）燃烧或干法处理时常作为卟啉化合物挥发，在酯汁中铜、铅可以乙酸盐络合物形式在煮沸时损失；汞、砷、硒、碲的挥发性更显著。②挥损有关条件，其中介质是首要因素，如生物材料的灰分主要含硅，当在 110℃用氢氟酸处理这类材料的灼烧残渣时，硅无损失；但用氢氟酸与高氯酸的混合液加热，则损失大，直至完全挥失。有氧化剂存在时，由于达到元素的高氧化态，挥发受到抑制；如用硝酸、硫酸和高氯酸的混合液分解组织或血样时，通常易挥发的 As，Se 均不损失。就挥损而言，温度自然是重要条件，干灰化法对金属元素的分析一般不宜超过 550℃。基体性质影响较复杂，如马血、尿、甜菜叶和动物组织中同一元素，即使在相同介质和相同条件下，损失也不同。

2. 抑制挥损的措施

主要有使用低温消化装置和进行针对性处理等。①低温消解方法，常用的有温度不超过 150℃的以利用高频电磁场及受激高活性氧流作用的生物样品分解仪；聚四氟乙烯坩埚外套以不锈钢保护壳的密封湿消解装置；红外或激光以及其它辐照处理。②某些特殊处置措施，有回流、减压（如亚沸点蒸馏）或密闭循环操作是针对干燥、蒸发和加热以及各种化学反应过程中可能引起挥损的特定要求而采取的。

（二）吸附

影响吸附损失的因素主要有容器材料、器壁表面状态以及有关实验条件。

1. 容器材料

在前面讨论玷污时已论及多种材料的性能，在这里就吸附损失再作补充。①玻璃，易吸附碱金属、碱土金属及某些“硬”酸，如海水中的铀，pH 8.1（一般远洋海水的正常值）时在玻璃上吸附 20%，而对某些弱极性的种态如汞化合物、有机物则吸附较少。②塑料，对某些较“软”的成分吸附严重，如 5×10^{-10}级的银，pH 4.5 时，4 天后在聚丙烯瓶上损失 100%；铁，pH 8.1，55 天后在聚乙烯上吸附 90%。对于弱极性分子种态如 H_2S，NH_3，Br_2，I_2 以及有机试剂如双硫腙、8-羟基喹啉和离子缔合物如高锝酸四丁铵（Bu_4NTcO_4）等分子态物质，聚乙烯塑料可强烈吸附，且不易洗脱。

2. 器壁表面状态

与器壁处理及诱导期的利用有关。①器壁处理，新的玻璃器皿的吸附能力普遍比旧皿的大，各种器皿在用前经合适的试液浸泡可显著减少吸附。例如，经稀硝酸（1:1）处理过的玻璃皿表面对银的吸附比未经处理的低一个数量级。②诱导期问题，痕量成分在器壁上的吸附是一个缓进过程，达到平衡要有一段时间。通常把从存放开始到有明显吸附这段时间叫作诱导期，而把到达吸附稳定的时间叫平衡时间。为了利用这个特点，最好在贮存某特

定溶液前，容器先用此溶液存放一段时间，使其表面被该成分充分吸附，再经冲洗后使用。例如，钙在预先用氯化钙溶液浸泡过的玻璃皿壁上不吸附。因此，存放各种水样如天然水、地表水特别是海水的容器，最好都先用这些样品液浸泡；或者采新样品时，用存放过这类样品的老容器盛装。对于各种痕量成分的标准或贮备溶液，则宜专装。

3. 介质

①pH 值，其影响随相应成分的性质而异。碱金属从 pH 1.0～12 的广范围内几无变化；Ca^{2+}，Mg^{2+} 等碱土金属离子，pH<8.0 时无吸附损失，过此则可损失 30%以上；对某些两性金属如铝、锌、钼等，则在强酸、强碱介质中均稳定，但在弱酸、弱碱范围内吸附损失明显提高。对一些易生成氢氧化物沉淀的金属成分，过一定 pH 值后，损失可达 10%～100%。还有某些金属成分，其吸附损失无一定规律，如 Cr(Ⅲ)在 pH 3.1 和 pH8.1 时，吸附均可忽略，然而在 pH 6.9 时却很不稳定。各种痕量金属成分在硼硅酸盐玻璃容器中贮存时，一般以 pH 1～3 为宜。对阴离子及非金属成分的吸附损失和稳定性结果大致有：各种强酸根在广泛 pH 范围内均稳定；弱酸根如 CN^-、SO_3^{2-} 等只能稳定存在于强碱性介质中，有的还容易被氧化；PO_4^{3-}，SiO_4^{2-} 等则只在 pH>12 时才能长期存放。②介质中的其它成分，配位体使金属成络合物，其种态改变但损失减少，如钼(Ⅳ)在硝酸或硫酸介质中，几乎全被塑料针筒吸附，而在盐酸介质中则否，可能由于此时钼形成钼氯络合物。氧化剂有利于保护汞的稳定，例如 pH 1 的 0.05%重铬酸钾硝酸溶液中，10^{-10}级的汞保存三周仅损失 2%。金(Ⅲ)在 pH 3.0 开始即被玻璃壁吸附；但如溶液中存在氯化钠或盐酸，其损失可大减。③种态，这是影响痕量成分吸附损失的基础。简单离子如碱金属阳离子及强酸根阴离子不易被吸附，对介质的酸碱性、容器材料、器壁表面状态和温度的依赖性均较小。各种金属和非金属成分的水解产物易被吸附而损失。聚合物如各种氢氧化物沉淀是由金属原子或离子通过氧桥或羟基桥键合连成的，易被各类容器吸附。

4. 温度

通常温度越低，痕量成分溶液越稳定。例如在常温下，即使将玻璃瓶密封，贮存的 NO_2^- 在 6 天后全部转化为 NO_3^-；而在 5℃时，则可稳定 24h。即使溶器处理的温度，对吸附损失也有影响。例如，70℃烘干的玻璃瓶贮存痕量 I^- 溶液，其浓度变化很不规则；而常温下干燥的玻璃器皿，结果就稳定。

第四节　学科研究进展

早在 19 世纪就肯定了铁、碘、铜对人体和动物以及硼对植物的正常生长的巨大意义并开始了生物材料的初步痕量分析研究，但只是在 20 世纪 60 年代环境科学兴起，并且在电子学为中心的技术科学提供了许多新的高灵敏的分析测试仪器和手段以后，生物材料的痕量分析研究才系统化。80 年代兴起的生命科学，涉及生物特别是人的生长、生殖、代谢、疾病、衰老及死亡等生命现象，给痕量分析研究以新的推动，进入了目前的蓬勃发展时期。90 年代以来，痕量分析进入了一个与新的技术革命相适应的阶段，对原有的任务、方法甚至思想体系进行扬弃[47]，学科的主要研究及应用领域正在经历深刻的变革，并从高纯材料转向生命科学中的生物材料分析。这时期由于材料、能源、信息、环境等现代文明支柱的日益强化，人口、粮食、资源、污染等人类面临重大挑战的形势日益严峻，不仅对元素总量测定的灵敏度要大大提高，而且要求确定有关成分的种态；由于各种微机处理、过程控制等高新技术与原有的测定手段结合和联用，改变了生物材料痕量分析方法的整体面貌；由于化学计量学的提出和广泛应用，分析化学工作者可用数字和统计方法直接处理自己所测得的分析监测数据，并从其评估中获得最大限度的信息，从而设计和选择最佳程序处理某一化学问题，再与生物工程结合，将最佳方案变为实际成果如新的药物或新的治疗手段。这样，分析者就从过去的单纯服务性的数据提供者变成现实有用问题的解决者。毫无疑问，对生物材料痕量分析是一次观念更新。

一、研　究　基　础

生物材料痕量元素分析研究的基础是有关痕量元素在生物体内的特定生理功能。尽管痕量元素在生物中特别是人体内的作用仍远未弄清，但已经肯定它们是酶和蛋白质的关键组分。

在已知的一千多种酶中，大多数金属酶和金属离子激活酶都含有特定的金属成分，从而使酶具有活性。

人类生存的环境如地壳、海水中的痕量元素的含量与人体中的这些元素的含量有明显的相关性，但不能据此

简单地确定生物材料痕量分析的对象。经过生物、地理、医学、化学、环境各学科的共同努力，一般按元素的生物效应作为确定痕量元素的参考和依据。

痕量元素的生物效应是一个复杂的动态过程，不仅与生物体特别是人体条件（如遗传、年龄、营养、身体状况）有关，而且随元素种态而变化。因此，确定某种元素的必要性和毒性，是生物材料痕量分析的重要内容。

二、研究热点

生物材料痕量分析除了痕量元素分析外还应包括与生命科学有关的各成分分析，只有两者结合才能应付当代生命科学对分析化学的挑战。

（一）微量元素分析研究的课题[48,49]

目前生物材料中，痕量元素及其分析的研究主要集中在以下方面：

（1）营养作用。

（2）毒害作用及其防治。

（3）中医药的微量元素。

（4）微量元素与健康关系理论探索。

（5）生物体对微量元素的自然选择。

（二）生物体成分分析[50]

实质上是微量元素分析，特别是其种态分析的延伸和扩展。

1．生物大分子分析

生物大分子的研究涉及生命科学最本质的内容，目前生命科学的研究已进入以生物工程为标志的新时期，有关这类分析涉及许多痕量分析的新技术。主要有：①DNA 顺序分析，1977 年提出了第一个实用技术，以化学裂解法或限制酶法消化降解 DNA，以放射性同位素标记 DNA 片段，用凝胶板电泳分离，再用放射法检测；1986 年提出用 4 种荧光染料标记 DNA 片段，采用激光荧光法测定，检出限达 1～100amol DNA/带（a 为 10^{-18}）。1988 年报道用毛细管凝胶电泳（CGE）分离 DNA，分辨率达 3×10^6 板/m，比 HPLC 分离提高近 3 个数量级。1992 年报道了毛细管阵列电泳装置，提高分离速度 100 倍。DNA 序列分析对生物材料痕量分析是一重大突破，目前已用于临床、药物、重组 DNA 生产医疗用蛋白质分析等方面，对头发、血迹进行基因 DNA 序列分析，有助于解决一些疑案。②蛋白质的氨基酸顺序分析，HPLC 法只能得到 1pmol 蛋白质序列信息；毛细管电泳-紫外吸收法检测限约为 0.2 p mol(p 为 10^{-12})；1992 年提出毛细管电泳-光热检测法，使检出限改善 3 个数量级，达到 0.5fmol(f 为 10^{-15})。

2．生物小分子分析

主要用于神经递质分析，提供脑神经细胞中这类物质及其代谢物浓度变化的信息。由于神经细胞的直径仅数十微米，体积仅为纳升，神经原传播信息速率高达 50m/s，涉及在生物超微环境中检测快速化学反应变化，对生物材料痕量分析提出了很高的要求。对于单个神经细胞分析而言，通常的 HPLC-电化学、微型薄层色谱、GC-MS 等方法的灵敏度都是不够的，因而不能采用。1987 年提出的毛细管电泳（HPCE）-微电极伏安法分离及测定多巴胺及儿茶酚胺类神经递质后屡经改进，到 1992 年已达到进样量仅 0.27pL，检出限 0.5a mol，能进行单个神经细胞整体分析。目前这一领域发展迅速，已提出 HPCE-CCD 二维检测器用于生物微环境高灵敏分析，用酶修饰超微电极测量活体中神经递质动力学，单个神经细胞分析除研究神经化学、神经生物学、神经药物学外，也用于研究激素、新陈代谢、免疫系统等领域。

3．生物医学分析

现代临床医学为了加强临床诊断，越来越依靠临床分析。对于危重病人、外科手术病人和病情不稳定者，要求在病床前连续监测血气、电解质及代谢物，提出临床痕量分析的新课题。①生物传感器，体外在线（on-line）阵列传感器系列已应用于临床分析。将采样针头直接插入病人血管中，流出的血液通过 p_{CO_2}，pH，p_{O_2}，K^+，Na^+，电导、葡萄糖等阵列传感器测量；研制能连续监测糖尿病人血液中的葡萄糖传感器，并进而与植入体内的胰岛素泵连接，达到自动连续监测如控制胰岛素的释放，使病人的血糖值保持正常水平，而且能连续工作 5 年以上，将给糖尿病患者带来福音。②生物无机分析，在临床实验室中例行测定的痕量元素有 Fe，Cu，Zn，Cr，Se，Mn，Al，Pt，Pb 和 Ce 等，其中营养元素有 Fe，Cu，Zn，Mn，Cr，Se，治疗元素有 Pt，Al，环境污染元素有 Pb 和 Cd，其量均在 10^{-9}级。常用分析试样为血液、血浆、血清、尿、粪体及其它体液。一些新的分析技术如 ICP-MS 用于测定脑组织中的 38

种痕量元素[51,53]；用卟啉修饰碳纤维超微电极(0.5～1.0μm)测定单个细胞中的镍，检出限达0.6fg[54]；用毛细管电泳分析与蛋白质结合的钙及锌[55]；用生物传感器测量细胞内、外 K^+，Ca^{2+}，NH_4^+ 及 Cl^- 等[56]。

文献和信息可参见[48]。

参 考 文 献

[1] Morrison G H, (1965), Trace Analysis: Physical Methods, p.3, Intesscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, Inc., New York.

[2] 慈云祥、周天泽编著，(1986)，分析化学中的配位化合物，北京大学出版社.

[3] 周天泽，(1985)，环境科学丛刊，**6**(11)，2.

[4] 庞叔薇、周天泽，(1985)，痕量分析，(3～4)，21.

[5] Fishbein L, (1984), *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **17**(1), 13.

[6] Abe Y, Kobayashi E, et al., (1987), *J. Chromatography*, **386**(1), 11.

[7] 周同惠，(1990)，大学化学，**5**(4)，1.

[8] Nicot G, Lachatre G, (1986), *J. Chromatography, Biomadical Applications* **381**(2), 115.

[9] 程介克，(1986)痕量分析，**2**(1)，90.

[10] 程介克、刘锦春、江祖成编著，(1993)，痕量分析，化学工业出版社，北京.

[11] Minczewski J, Chwastowska J, Dybczynski R, (1982), Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis, p.3, Halsted Press, a division of John Wiley & Sons, Inc., New York.

[12] 汪尔康，(1989)，分析试验室，**8**(4)，5.

[13] 周天泽，(1990)，中草药，**21**(10)，37.

[14] 周天泽、樊祥熹等，(1993)，分析试验室，**12**(4)，52.

[15] Kateman G, Pijers F W, (1981), Quality control in Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, Ins., New York.

[16] [英]伯恩斯 D T、汤森德 A、卡奇波列 A G 著，吴乾文等译校，(1990)，无机反应化学——系统化学分离，化学工业出版社.

[17] Саввин С Б и Др., (1980), Ж. Анал. Хим., **35**(9), 1053.

[18] 潘教麦、陈兴烊、严恒太等编著，(1989)，高速分析及其自动化，华东师范大学出版社.

[19] Ci Y X, Wang F, (1990), *Talanta*, **37**(12), 1133.

[20] 孙龄高、郭玉竹编著，(1996)，1985～1994 国内高灵敏度光度法手册，中国标准出版社.

[21] 李顺兴、黄淦泉、钱沙华，(1995)，分析科学学报，**11**(1)42.

[22] 谷学新、周天泽，(1995)，分析试验室，**14**(6)，78.

[23] 梁树权，(1985)，分析试验室，**4**(1)，2.

[24] [美]彼伦斯 P、美耶 V 著，陆志仁译，(1987)，水溶液痕量化学，原子能出版社.

[25] 单孝全，(1990)，分析试验室，**9**(4)，160.

[26] 王夔主编，(1988)，生物无机化学，清华大学出版社.

[27] 周天泽，(1991)，分析试验室，**10**(3)，44.

[28] Weber G, Schwadt G, (1982), *Anal. Chim. Acta.*, **134**(1), 81.

[29] Florence T M, Batley G E, (1977), *Talanta*, **24**(2), 151.

[30] Tessler A, (1979), *Anal, Chem.*, **51**(7), 844.

[31] 栾兆坤，(1987)，环境化学，**6**(1)，46.

[32] 蒙飞、袁秀顺，(1987)，环境化学，**6**(3)，8.

[33] 王子键、彭安，(1988)，分析化学，**16**(7)，644.

[34] 蔡乾涛、施文赵，(1988)，分析试验室，7(9)，26.

[35] Nacashima S, (1979), *Analyst*, **104**, 172.

[36] Robinson J W, (1982), *J. Environ. Sci. Health*, A **17**(3), 391.

[37] De Jonghe W, Chakkaborti D, Adams F, (1980), *Anal. Chim. Acta*, **115**(1), 89.

[38] 林建明、杨芃原、黄本立等，(1994)，分析试验室，**13**(3)，6.

[39] 范华钧、李大维、(1995)，分析试验室，**14**(6)，34.

[40] 环境污染分析方法科研协作组编，(1987)，环境污染分析方法·第 1 卷·无机物分析，第 2 版，p.**11**，科学出版社.

[41] Zhou T Z, Walter W H, Heineman W R, et al., (1988), *Int. J. Radiat. Appl. Instrum.* (Part B), **15**(5), 493.

[42] Wolf W R, (1986), Bernhard M, et al., eds The importance of Chemical Speciation in Environmental Processes, Life Science Research Report 33, Spring-Verlag, Berlin.
[43] 彼伦斯 P、美耶 V 著,陆志仁译,(1987),水溶液痕量化学,原子能出版社.
[44] Beccaria A M, Poggi G, (1985), *Anal. Letters.*, **18**(A18), 2259.
[45] 周天泽,(1996),化学分析测试中的干扰消除,首都师范大学出版社.
[46] 伯奇斯特 C A 等著,时友人等译,(1981),空气净化手册,原子能出版社.
[47] 周天泽,(1994),痕量与残留物分析,化工百科全书·第7卷,化学工业出版社.
[48] 唐任寰,(1996),第一章,导言,生命科学中的微量元素(第二版),王夔主编,中国计量出版社.
[49] 周天泽等,(1993),微量元素与生命科学《化学·基础教育指导丛书》,梁英豪主编,山东友谊出版社.
[50] 程介克、王宗礼,(1993),分析试验室,**12**(1)20.
[51] Menendez-Botet, C J et al., (1991), *Anal, Chem.*, **63**, 194R.
[52] Corrigan F M et al., (1991), *Trace Elem. Med.*, **8**, 1.
[53] Durrant S F, (1992), *Tr. Anal. Chem.*, **11**, 68.
[54] Malinski B. F., et al., (1991), *Anal. Chem.*, **63**, 395.
[55] Kajiwara H, (1991), *J. Chromatogr.*, **559**, 345.
[56] Janata J, (1992), *Anal. Chem*, **64**, 196R.

第三章　痕量分析方法与分离富集

一般的痕量分析包括生物材料的痕量分析都可分为三个步骤:取样、化学或物理的预处理和仪器测量。这三个步骤是相互关联的。首先是根据分析的要求(信息种类、灵敏度和精确度)选择所需测量手段,然后根据测量方法的特征确定取样和预处理的方式以提供足够的试样量,并使目标成分成为适宜于最后测量的形式。这三步并非区分得很严格,可以省去或合并。重要的是根据生物材料试样的具体情况,保证最后测量信号能可靠反映其中目标成分的真实浓度及其变化。由于生物材料中待测成分有时很低,而现有的测定方法不足以确切检出,因而常需分离富集以提高富集倍数和消除干扰。

第一节　痕量分析方法

此处简要讨论痕量分析方法的主要内容即前述三个步骤中的生物试样预处理。

一、试样的制备

试样一词在分析化学中有两种意义:在给定时间和地点收集的总样以及被实际分析和检测的那一部分实验室试样。除遥测和现场原位监测(如温度、气压和 pH 值)外,有关成分均需在实验室测定,所以从大量原料中取得实验室试样的采样技术以及所得样品的保存,成为痕量分析特别是生物材料的痕量成分分析中的重要问题。由于大多数实际生物物料组成不均匀,有时要取得具有代表性的试样可能比分析本身还要困难。

生物材料的痕量分析由于样品基体复杂、待测成分含量低以及易于玷污、腐烂等,对试样的制备提出了更高的要求[1]。应使制样操作和所用器皿能保证目标成分的回收率高(不引起损失如分解、吸附)、干扰最小(环境和操作玷污应予消除)、浓度范围最佳、经济和安全,并且要尽可能简便。下面按试样状态分别讨论。

(一)气体[2]

生物材料痕量分析中的气体试样制备研究得较少。通常包括动、植物生存小环境中的气体,例如温室中气体成分的变化,汽车司机呼出气中的酒精含量,动物排泄气体中刺激性成分以及中草药或特定植物中的挥发性成分均涉及气体试样的制备。

气体试样的采集和保存较难,需用特殊的设备和方法,才能得到具有代表性的、均匀的试样。采集气态痕量成分或含有痕量目标成分的气体仪器或装置称为气体采样器。按采集对象可分为气体(包括蒸气)采样器和颗粒物采样器两种;按使用场所可分为环境采样器(如野外、农田、温室的气体采样器)、室内采样器(如汽车驾驶室、医院病房内使用的)和特殊用途的气体采样器,如可采集肛门排气中的吲哚、患者口腔中的硫化氢以及空气中的细菌等的采样器等。一般的气体采样器由收集器、流量计和抽气动力系统三部分组成,其关键部件是收集器。主要收集装置有:吸收管如气泡吸收管和多孔玻璃吸收管,主要用于吸收气态或蒸气态的痕量成分如雾态气溶胶;滤料采样夹,主要用于采集烟尘和颗粒物如香烟燃烧物,常用的滤料有各种无机和有机滤膜(玻璃纤维、石英、聚四氟乙烯和尼龙等制成的微孔膜)或滤纸;固体粉剂管,用硅胶、陶瓷碎片或其它固体颗粒物充填,适于采集气态或雾态成分。

气体采样要根据分析监测的目的和对象,选择合适的方式。如连续或瞬时采样,应在工作面定点或流动进行。

(二)液体

生物材料中这类试样种类繁多,包括尿、血、乳、胃液及果汁、菜汁和其它动、植物体液,也应包括生物类化石如煤焦油、石油及其派生物。其采样方式随液体的状况及组成而异。对于在箱或桶中的均匀液体,可从不同的部位用浸入法或用移液装置取出适量试样;对于含细胞的体液,其基体是水,待测痕量成分常存在于机体的细胞和各种胶态物(主要是蛋白质)中,除测定某些无机成分外,不宜直接用化学法处理试样,而多用离心法使细胞体和悬浮液分离,在制样操作上有许多新特点,例如为防止由于渗透压失去平衡而使细胞破裂,引起红细胞及白细胞

液中有关成分干扰，所用的离心管、乳头滴管及一切接触血液样品的仪器宜先洗净后用生理盐水(0.9%的氯化钠水溶液)洗涤或者全部烘干。

1. 尿

这是医学研究中一类重要生物材料试样[3,4]。其成分随采集时间而异，因而应有不同要求。对一般动物(鼠、犬)，宜每小时收集一次；对人则需收集24h排出的全部样品。保存时常加入的防腐剂有亚硫酸钠(25g/L)、EDTA(5g/L)及盐酸(0.24mol/L)，并使其为pH 2.3；然后在-20℃冰冻贮存；分析前在水浴中融化，用0.45μm膜过滤，取滤液作后续处理。

有的项目如放射性活度、酸度、相对密度可直接取尿样测定，无需预处理。测有机痕量成分如兴奋剂(挥发性生物碱、咖啡因、吗啡甾体及利尿剂)时[5]，需用有机溶剂提取；对一些难挥发的生物碱或对某种成分进行确证时，还需经水解、衍生化，然后方能用气相色谱、高效液相色谱或色质联用技术进行检测。有时制样步骤还要复杂些，如用高效液相色谱法测尿中的甲酚时[3]，则取尿样加浓盐酸，热至100℃以使样品充分水解，然后用异丙醚萃取，将有机相加入适量氢氧化钠液，并在氮气流中蒸干，将残渣溶于水后取适量注射入柱。

测定尿中的痕量无机成分时，有的(如原子吸收光谱法)可在超声混匀后直接进样；有的则需完全消解，如用分光光度法测定尿中的痕量铊、砷时，均需用硝酸-硫酸混合酸使尿样充分消解，再经共沉淀或氢化物发生法分离去干扰。

2. 血[4]

血样通常包括血清和血球两部分，采样时应特别注意防止血溶现象，即应避免血球破裂致血红蛋白进入血清，从而两者混杂。从抽血这一步起，在拔出针头、推动活塞、用离心管集样时均应轻动，针筒及离心管应干净并无水、醇及洗涤剂粘附。血样在离心分层后，应迅速将血清和血球分开，两者均可在-20℃下冷冻，贮存6个月不降解。但血样的稳定性仍是一大问题。由于血清的缓冲能力有限，暴露于空气中后，二氧化碳很快逸失，pH值也随之变化，同时血液也会凝固。如不立即分析，则有必要加抗凝剂以延长红细胞的活性期。主要保存液为柠檬酸盐-葡萄糖混合液。❶

血中各种痕量成分的提取方法随有关成分的性质及测定方法而异。例如，欲测血清中的痕量有机酸或残留物时，系取血样加pH 6.4的磷酸盐缓冲液及三氯甲烷萃取，后在氮气流中蒸发提取了痕量待测成分的有机相至干，用流动相稀释至适当体积后以高效液相色谱法测定，当用离子交换色谱法测定血样中的硝酸根和亚硝酸根时，则只需用乙腈使蛋白质沉淀，再取离心后的上层清液进样。欲测痕量无机成分如微量金属元素，一般需用干灰化法或湿法消解，制得合乎测定要求的溶液，由于基体大部分可挥发或分解，因而干扰较少。

3. 奶[6]

牛奶或其它奶类、乳制品常呈乳浊状，难以用离心法得到清液。通常加入氢氧化铝悬浮液使蛋白质和其它胶粒聚沉，然后分离得到清液以测定其中的无机痕量成分。某些有机成分则可用键合相提取柱吸附富集而后洗脱再测定。例如牛奶样品中的有机和非离子型成分可用C_{18}键合柱处理，其操作颇有启发性：将柱先用乙腈继而用水洗净，通过奶样品液，然后依次用水、10%碱性乙腈液(氨-乙腈-水按体积比1:10:90混匀)、10%酸性乙腈液(乙酸-乙腈-水按体积比1:10:90混匀)及水洗涤，弃去洗液，使空气抽过此柱，最后用乙腈洗脱吸附的有机成分，按不同方法测定。

4. 浆汁及其它体液

水果、蔬菜湿样中的痕量成分测定，通常都是取10～50g试样捣碎后，置于压榨器中挤出浆汁，用双层滤纸过滤后取滤液作为试样液进行后续处理。某些茶、中草药、花草，则是按传统的或特定的要求加适量水煎煮取汁后过滤再测定。

其它体液如胃液、唾液、胆汁、汗液、泪液和肠液等，一般是直接过滤后取滤液进行测定。

这类试样有时为了脱色或除去悬浮物如纤维素、蛋白质等，常加入活性炭、滤纸浆或中性的氢氧化铝胶体物再过滤，必要时滤前需煮沸。痕量有机物及无机物的测定方法同其它液态样品；如欲测定全量或固态及干样中的总量，则需用干灰化法或湿消解法使试样完全分解，再以适当方法测定。

---

❶ 略写为ACD，每100mL含柠檬酸钠($Na_3C_6H_5O_7\cdot 2H_2O$)1.33g、柠檬酸($C_6H_8O_7\cdot H_2O$)0.47g及葡萄糖3.0g。

(三)固体

这类试样包括食品,动物的皮、毛、甲、肌肉及组织,植物如农作物的果实、叶、枝、干和根,硬化石燃料如煤、炭及油渣,医院及有机化工厂的废弃物和某些生活垃圾等,其成分和干扰均复杂,制样有相当难度。

1. 组织[6]

通指动物的各种器官如脑、心、胃、肝、肺和肾等,是一大类固态生物材料。它们被采集后,应立即用蒸馏水冲洗,然后用滤纸吸干,用一片已知重量的铝箔包好称重,贮存于液氮中。临用前取适量研磨,再用合适试剂提取。

提取所用的试剂随待测成分而异。如测定猪肉中的残留氯霉素时,用乙酸乙酯与己烷的混合液超声提取,离心后移取提取液通过硅胶柱使痕量待测有机成分富集。乙酸乙酯是各种组织中痕量有机成分的良好提取剂,其提取的常规操作是将粉碎的样品用试剂在离心管中搅拌数分钟使之充分混合,离心分离后收集提取清液作后续处理。如要移去脂肪,则需将该提取液在室温下通氮气流蒸发后,残渣用乙腈溶解,加己烷振荡,离心分离,弃去己烷层除去脂肪;然后再在氮气流下蒸干乙腈,将残渣溶于甲醇-水(1:3)混合液中,即得良好待测试液。

如要测定组织中的痕量无机成分,则试样制备较复杂。欲测定所含阴离子(如硝酸根、氯离子、氰离子等),将样品研碎后,用水于一定温度下(必要时煮沸)浸渍适当时间,取浆状物加中性氢氧化铝悬浮液凝聚过滤后,用离子色谱法或离子选择性电极法测定。如欲测定其中的痕量金属成分,则可用络合性提取剂;如测定鼠组织中的标记^{99m}Tc络合物药剂的分布时,宜用 EDTA 与三偏磷酸钠的混合液提取[7],用水、乙腈、甲醇皆不宜。如测痕量金属总量,需将试样用干灰化法分解或硝酸-硫酸消化。

分析这类试样的困难之一在于采样时的刀具可能引起玷污。通常应使刀具材料与待测痕量成分回避:测金属成分时,宜用陶瓷刀具切割;而测铝、硅等成分时,则用纯钛制刀合适。

2. 其它生物材料

这类试样基体除大量有机物外,还有相当大量的无机物(灰分),而且有机成分较其它试样复杂,更难分解。如沥青、毛发、皮肤、甲壳等均较稳定,其中的无机痕量成分均与各种有机成分牢固结合,不能用简单的溶剂浸渍提取。由于干扰严重,常规痕量分析中多用燃烧法或干灰法除去有机物基体,但这样不少无机痕量成分如头发和皮革中与蛋白质结合的铬、铜有相当部分挥发损失。所以,这类试样中痕量分析的困难首先来自溶样。

生物材料试样的清洗、保存也是很大难点,例如发砷的测定结果多受质疑[9]。特别是对于砷的职业接触人员更加如此。由于未找到合适的发样清洗方法,无法区分外环境沉积成分与机体的新陈代谢产物。铬的分析也存在类似问题[8],大多数生物试样铬含量很低,要求测定方法的灵敏度高,而采样、溶样、测定的各个环节都存在很多误差源,有时同一样品,不仅不同实验室之间结果出入很大,就是同一实验室的不同人次,铬含量测定数值可从10^{-7}%到10^{-5}%,差异达几百倍。

下面就食品试样的制备稍加讨论[9]。

食品分析特别是痕量成分分析试样的制备相当复杂,应根据试样的性质、分析要求及分析方法的特点来制样。通常包括的主要步骤有:预干燥,即将湿样于60℃下烘至恒重并计算其失水量;脱脂(对含脂量高的试样进行),即将试样置于乙醚中,静置过夜,除去醚层,风干(每100g试样加500mL乙醚);研磨,即用研钵、搅拌机或绞肉机等装置研匀。已制好的食品试样最好立即分析,否则应予冷冻。冷冻干燥是制备生物和药物试样的重要方法之一,通过该步处理使试样变为粉末,进行贮存。

几种食品试样的制备方法如下:鱼贝类,取食用部分(大鱼3条、小鱼5条)进行缩分,将相应量的鱼肉切成细条,于绞肉机中绞碎,反复3次,将所得鱼糜放入塑料袋内低温保存;肉类,将不同部位的肌肉切条绞碎,同鱼贝类冷冻保存,亦可在105℃烘干制成干样;谷类,将已粉碎的试样于65℃干燥1~2h;蔬菜水果类,维生素分析时,将鲜样剁碎后,加入一定试剂以防止酶活化后研匀(对维生素C为偏磷酸,对维生素B_2为甲醇);茶叶、咖啡类(固体饮料),先用粉碎机使之粉碎,过筛,用温水提取,取提取液作为试样保存(4℃);液体类,如啤酒、汽水等饮料,于20~25℃放置,待CO_2完全排出后分析,油脂、乳制品应熔化搅匀后取样分析。

二、试样的处理

将试样经合适的化学试剂作用制成便于测定(或测定前的分离、富集)的溶液或其它形式的操作,称为样品处理或溶样[10]。在痕量分析特别是生物材料的痕量分析中,除少数液态样品中的某些成分或某些遥测及干法分析无须专门的试样处理即可直接检测外,一般均需进行试样处理;溶解操作是分析全过程中最麻烦的一环,耗时约

占分析总时间的60%以上[1]，对后续各步影响很大，所以很受分析化学工作者的重视[11]。在前节试样的制备中，已论及试样的处理问题，这里就生物材料痕量分析中常用的分解、溶样方法及其特征，分别列于表3-1-1和表3-1-2。

表3-1-1 常见的生物材料试样的分解

试样名称	被测成分	溶 剂	条 件	测定方法
石墨、有机化合物	硫、痕量金属	氧气	石英皿，1 250℃燃烧	比色，原子吸收
煤(煤灰)	痕量金属	碳酸钠、硼砂	铂皿，1 000℃熔20min	原子吸收，电化学分析
沥青	硫、痕量金属	氧气流	石英皿，900℃	比色
麦粉、鱼肉组织	硒、金属成分	硝酸-硫酸	玻璃皿，热至冒硫酸烟	比色，电化学分析
可可组织	金属成分	硝酸镁(5%)润湿	干灰化法，500℃	电化学分析，比色
指甲	金属成分	硝酸-硫酸	玻璃皿，热至冒烟	原子吸收
毛发	金属成分	过氧化氢、高氯酸	280℃，高压密封	原子吸收
中草药	非金属成分	过氧化氢、氢氧化钠	280℃高压密封	离子色谱
废水	酚、有机物、氰、氟	蒸馏或三氯甲烷提取	水蒸气蒸馏	比色或色谱法

表3-1-2 主要溶样方法及其特征

方 法		试 剂	特 征	适用对象
溶解(湿消化法)	酸性溶剂	氢氟酸、盐酸、硝酸、硫酸、高氯酸	300℃以下加热，用塑料、铂皿或耐热玻璃杯，浓酸	生物材料中痕量金属成分测定
	碱性溶剂	氢氧化钠、钠的液氨及醇溶液	和某些氧化剂如过氧化氢、溴混合	有机物，油脂类
	有机溶剂	极性和非极性的溶剂如乙酸乙酯、环己烷	索氏回流或萃取	痕量有机物提取，元素有机化合物
熔融和烧结	酸性熔剂	焦硫酸钾、硼酸、五氧化二钒	石英坩埚、铂金坩埚	生物材料的灰分
	碱性熔剂	碳酸钠、氢氧化钠、偏硼酸锂	铁、镍或银坩埚	生物材料的灰分，硅酸盐，难熔物
	金属熔剂	钠、铝、锌、汞	塑料、瓷坩埚	有机物，贵金属矿物
干灰化法	高温灰化	大气	700℃以上灼烧，空白值低	生物材料，有机物
	低温灰化	大气、灰助剂	550℃以下，长时间加热，空白值低	生物材料，有机物
	其它气氛	纯氧、硝酸、氯	300℃以下	有机物，生物材料
封闭加压	金属压热器	氧、碳酸钠溶液	1000℃、10MPa	有机物，测硫，卤素
	塑料压热器	氢氟酸、过氧化氢	聚四氟乙烯密封	有机物，矿物，硅酸盐

还有若干生物材料的湿法分解的实例，参见表3-1-3[9]。下面就对生物材料试样处理特别重要的几个方法略作介绍。

表 3-1-3　生物材料的湿法消解实例

试　样	待测痕量成分	分解条件
禽蛋	Na, Ca, Mg, Mn, Al, P, Cr, Cu, Fe, Zn	HNO_3-$HClO_4$(4∶1)
血、皮、牛肝	Fe, Cu, Cr, Al, Zn	HNO_3-H_2SO_4(2∶1)，回流 3h，试样用 25mL 酸覆盖
肉类、内脏、奶、豆类[12]	各种金属成分	NH_4Br 存在下，用 HNO_3 回流分解 30～60min
肝、脑软组织	Sr	浓 HNO_3 加热、蒸干，水浴，不溶物滤去
树叶、干草、人发[13]	As, Bi, Cd, Cs, Hg, Pb, Sb, Se, Te	0.2g 试样，HNO_3 3mL，HCl 1.5mL，120℃，滴加 0.2mL H_2O_2，重复两次
粮食作物[14]	Ca, Mg, Cd, Mn, Cu, Fe, K, Na, P, Zn	HNO_3-$HClO_4$-H_2SO_4
海洋生物[15]	Se	1g 试样，HNO_3 25mL，静置 2h；$HClO_4$-H_2SO_4 5mL，微沸至 $HClO_4$ 冒烟
牛肝、果树叶	B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Ti, Zn	浓 HNO_3 滴加 H_2O_2 加热分解
植物[16]	As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Te, Zn	每克试样加 7mL 混合酸 H_2SO_4-HNO_3-H_2O_2(1∶3∶3)，加热回流 15min

(一)稀释法

指不必分解试样直接加入某种稀释剂后即行测定的方法，适用于某些天然流体(如生物体液、海水、石油等)试样。优点是不需进行化学处理，使分析流程简化，避免了试样分解过程中可能引入的污染，有利于消除干扰。缺点是灵敏度降低，基体(有机物或无机物)干扰犹存。常用的稀释剂有去离子水、稀无机酸和表面活性剂如 Triton X-100 等的溶液。有时还可以在稀释剂中加入一定量的基体改进剂，从而把稀释和基体效应结合。在该法中稀释比是一重要因素。合理的稀释比取决于试样中待测元素的含量、测定方法的检测限以及试样组成的复杂性。稀释法多用于血液分析如血浆中 Al[(25g NH_4NO_3 + 0.1g TritonX-100)/L，1∶2.5][17]，全血中 Se(Triton X-100，1∶1)[18]、血清中 Cu(0.5mol/L，HNO_3，1∶19 或 1∶39)[19]及 Ca，Mg，Cu，Fe，Zn(0.1% HNO_3，1∶4)[20]的测定(无焰 AAS 或 ICP-AES 法)，也报道了用于尿样分析(测 Cd，H_2O，1∶1)[21]。

(二)提取法

用适当溶液直接从试样中提取待测成分，是生物材料处理的简便方法[22]。用不同浓度的盐酸或硝酸提取动物组织中的微量元素，并将所得结果与湿法消化的结果对照[23]，除个别元素如 Fe 的分析结果偏低外，K，Na，Ca，Mg，Cu，Cd，Zn，Mn 的数据能与 NBS 值很好符合。此外，用氢氧化四甲铵(TMAH)从生物试样中提取 Cu，Fe，Mn，Zn 获得了满意结果[24]。这类提取法的优点是简便、安全和易于操作，对生物试样比较适宜，但部分痕量元素提取率不高，分析结果偏低。

(三)高压分解技术

这是将试样和试剂置于一密封的反应器中加热。随着温度的升高，容器中的内部压力增大，试剂的分解能力增强；有效地防止了易挥发元素的损失；试剂用量可以减少，污染降低，空白也下降。可以一次同时处理多个样品。

高压分解装置一般由反应器(衬里)、保护外套和密封盖三部分组成。只是在聚四氟乙烯作反应器的材料之

后，高压分解技术才得到迅速发展，因为该材料即使在高温/高压下也特别耐碱的腐蚀。注意分解温度应低于250℃（一般控制在150℃以内）。几种生物材料高压分解的有关条件为[25]：肉骨（200mg），0.5mL HNO_3，200℃，1h；奶粉（100mg），0.5mL HNO_3，200℃，2h；人发（50mg），0.5mL HNO_3，80℃，1h，140℃，0.5h，200℃，0.5h（程序升温）；草（60mg），0.5mL HNO_3 + 0.2mL HF，80℃，1h，140℃，1h，200℃，0.5h；肝脏（200mg），0.5mL HNO_3，80℃，0.5h，140℃，0.5h，200℃ 0.5h；血清（200mg），0.5mL HNO_3，80℃、140℃、200℃各0.5h；蛋白（50mg），0.5mL HNO_3，80℃、1h，140℃、200℃各0.5h；煤（200mg），0.5mL HNO_3，150℃，2h。

（四）干法和湿法结合

分两步分解生物材料：第一步将生物试样在375℃温度下灰化24h，在此温度下保证燃烧除去大部分有机基体，但不引起易挥发元素的损失；第二步用少量 HNO_3 + H_2O_2 将不溶物消化。该法试剂用量少，空白值低，对许多元素回收率＞99%[26]。

（五）微波分解[27,28]

其特点是微波使试样内部直接受热，可迅速、安全、有效地消化生物试样。所需时间由常规溶样的数小时，缩短至10～20min；可以避免As，B，Cr，Hg，Sb，Se，Sn等易挥发元素的损失；由于试剂用量少（0.5～1.0mL），分解在密封容器（聚四氟乙烯、聚碳酸酯）中进行。

三、质　量　保　证

生物材料的痕量分析具有数据量大和社会联系面广的特点，为了保证结果的可比性，要求进行分析方法整体即分析全过程的质量控制[29]。通常分内部质控和外部质控两种。前者包括空白试验、校正曲线核查、仪器设备定期校准、平行样分析、加标样分析、密码样品分析等，是操作者和实验室自我质控的常规程序；后者则指常规监测之外由有经验人员对数据质量进行独立评价。当干扰较复杂时，尽管采取了常见的质控措施，仍然难以确保结果的准确性，就需要进行对照分析[30]。对照分析包括两方面：对于一定试样，将实际样品与标准物质在同样条件下进行分析测试，如果测定值与标准物质的保证值一致，则认为该测试的总体干扰已消除，所得结果可靠；也可用标准方法进行测定，将所得结果与原值比较，如果彼此相符，则认为测定值亦准确。因此，生物材料痕量分析的质量保证大部分工作集中在有关标准物质的选用或制备，以及分析方法的标准化和验证。

（一）标准物质

生物材料痕量分析的标准物质除具有一般标准物质的通性和规格，如良好的均匀性、稳定性、典型性和权威性等外[31]，还在选用和合成基体方面有其特点。

1．标准物质的选用

在痕量分析中由于待测成分浓度低，基体干扰就是其重要误差源，所以在选用标准物质时，首先要考虑其基体组成和理化性质与实际试样尽可能接近，从而使基体干扰引入的误差减至最小。在使用标准物质校核某一结果前，务必先使测定系统处于良好工作状态，否则实验条件失控，结果必然偏离正确值，无法确认校核结论。标准物质中有关成分的浓度范围应与测定方法适应，以避免稀释误差。由于标样制备时特别重视混匀、辐射灭菌和分装[32]，尤应防止目标成分玷污，因此在使用标样时不应与未杀菌的器具如钢刀、瓷勺接触，转移标准样时宜将其在洁净室内直接敲震入称量瓶备用，而原装标样应予迅速密封保存以防变化和玷污。

2．人工合成基体

为保证标准物质使用得当，也考虑到许多物类并无合适标样（例如尿及其它体液），最好先用合成试样考察操作者和分析系统是否处于良好工作状态。这种合成样品称为人工合成基体或模拟试样，可自行制备，是专为抵消基体效应特制、基体组成与分析试样相近但不含待测痕量成分的实物。

合成试样的应用范围比标样广，制备较易。首先要设计好基体组成，使之具有某类或某几类样品的典型化学特征。因为合成基体的目的在于考察基体效应，所以试样中通常不宜含次要成分。它们的影响可在临用前加入适量的这些成分来体现，使该基体适应多种痕量成分测定的需要。其次，组成基体的有关化合物应尽可能纯，化学计量组成必须确定（如结晶水的稳定程度，潮解、风化均应考虑）。此外，各组分间不得相互作用如产生沉淀、使价态改变等。还应保证试样充分稳定，便于较长时间保存。制备及加入次要成分时要注意混匀，并作均匀度检查，检测成分结果的标准偏差应足够小。当待测的痕量成分加入时，单次稀释不宜超过200倍，最好多次逐步稀释。由于固态样品的均匀程度与颗粒大小有直接关系，合成基体（的固态物）只能在颗粒水平而不能在分子水平

上均匀，所以除着力磨细外，分析时取用试样量不可太少。但一些液态合成样如合成尿、合成海水、合成胃液则不受此限。

国内已经制成的生物材料标准物质已有不少，如桃叶、人发、大米、党参（中药）等，合成试样则更多，随时可自制以用于个人或实验室质控。

（二）标准方法

痕量分析中标准方法是用来保证结果的平行性、重复性、再现性和准确性的重要手段[31]。通常标准方法都是久已应用的成熟分析方法，并按其认可单位的权威性级别分为绝对方法、推荐方法、参考方法及选用方法。由于痕量成分有时浓度甚低，而已有方法特别是象标准方法这样成熟的方法灵敏度不够，难以直接应用；它们主要用于对新方法或实际中正使用的方法的可靠性作出评估。这种作用仍然是有效的、重要的并且是不可替代的。

痕量分析要求对工作环境、设备及操作者引入的误差加以估价。主要办法是在该实验条件下用标准方法分析标样或成分量已确定的试样，其结果还可用来评价实验室一定的工作质量和水平。尽管各种标准方法都可起到上述作用，但对于一定的生物材料试样分析，仍需选用在该类材料分析中经过考验的方法。

痕量分析中最常用的标准方法为同位素稀释火花源质谱法、中子活化法、原子吸收法及某些元素的电分析化学法，它们都有很高的灵敏度。其中，同位素稀释火花源质谱法是绝对分析方法，即该法的所有参数均与测量的基准单位有直接关系。此外，分光光度法也常用作 $10^{-4}\%$ 量级的痕量分析标准方法。

（三）规范化操作

为了进行质量控制，除使用标准物质、标准方法外，还需要建立起规范化操作，主要包括标准溶液的制备和保存、实验室内质量控制、实验室间的协作实验等。

1. 标准溶液的制备和保存

痕量分析对标准溶液的制备和保存提出了一系列新要求。

为了保证标准溶液制备的可靠性，首先对试验用水应有一定要求。水中待测物质的浓度应低于所用方法的检测限，否则将使空白试验值和标准偏差加大，因而影响实验结果的精密度和准确度。因此，必要时对试验用水进行检验。检验的主要方法有：蒸发或浓缩一定量的试验用水，并与未浓缩的水样同时测定，计算试验水中待测物质的浓度。采用更灵敏的方法并以亚沸蒸馏等方法制得更纯的水为参比，测定试验用水的空白。

对痕量分析来说，标准溶液的制备和保存确实是一大问题，主要涉及稀溶液的稳定性[33]。碱金属和碱土金属离子的溶液，不论浓、稀，均较稳定。从周期表第三族，情况变得复杂了。新制备的氯化铝溶液用氟化钠标定的滴定度和用重量法测得的结果一致。但保存两周或煮沸以后，其滴定度就下降 6%～8%，以后不再变化，可据此用逐步稀释法在合适 pH 条件下配得其稀标准液。一些无机离子在稀溶液中的稳定性与 pH 值的关系列于表 3-1-4。

表 3-1-4　某些无机离子稀溶液稳定性与 pH 值关系

稳定的 pH 值	$(1\sim10)\times10^{-6}$(g/mL)	$(0.1\sim1.0)\times10^{-6}$(g/mL)
1.5～11	Li, Na, K, Rb, Cs	Li, Na, K, Rb, Cs
≤1.5	Cr(Ⅲ), Cu, Fe(Ⅱ, Ⅲ), Mo(Ⅵ), Pb, Ti V(Ⅴ), Bi, Rh, Ru, Sb, Sn(Ⅱ, Ⅳ), Pd	Cr(Ⅲ), Cu, Fe(Ⅱ, Ⅲ) Pb, Pd, Bi, Sb
≤2.0	Bi, Sb	Bi, Sb
≤3.0	In, Pd, Rh, Ru	In, Pd, Rh, Ru
≤3.5	In, Al	In, Al
≤4.0	Tl	Tl
≤5.0	Ca, Mg, Ba, Sr, Zn, Mn, Co, Ni	
≤6.5	Cd, Tl	Cd, Tl
≤8.0	Cd, Mg, Sr	Ca, Mg, Sr

这里所提到的稳定性指在所述 pH 值及浓度范围内，保存一个月为限。这是很粗略的。各种离子的稳定性很不同，保存条件也各异。如 Au(Ⅲ)在 10μg/g 时，于 pH 3.0 时只可稳定 24h；pH 2.0 则可稳定一周。Cr(Ⅳ)在 pH 7.0 可稳定 24h；过此期间，则开始被吸附，15 天后损失达 25%。为了保持离子稳定，加入氧化剂或配位体是有用处的。例如，0.1～10.0μg/g 的 Hg^{2+} 的中性水溶液在玻璃容器或在聚乙烯瓶中贮存 10 天即损失显著，但当加入 5% 硝酸和 0.01% 重铬酸钾混合液时，可在玻璃瓶中保存 5 个月，其它如 CN^-，S^{2-}，SO_3^{2-}，$S_2O_3^{2-}$，酚，苯，胺等的稀溶液均有特定的保存条件。

2. 实验内质量控制

又称内部质量控制，是实验室分析人员对分析质量进行自我控制的过程。例如，依靠自行配制的质量控制样品，通过分析并应用某种质量控制图或其它方法来控制分析质量。它主要反映分析质量的稳定性，以便及时发现某些偶然的异常现象，并随时采取相应的校正措施。常用的方法是确定空白试验值和进行校正曲线的线性检验。

(1)空白试验值的测定。在生物材料痕量分析中，由于目标成分含量低，可能与空白试验值处于同一数量级，因此空白试验值的大小及其分散程度，对分析结果的精密度和分析方法的检测限都有很大影响。而且空白值的大小及其重复性如何，在相当大的程度上，较全面地反映了生物材料实验室及其分析人员的水平。如实验用水和化学试剂的纯度、玻璃容器的洁净度、分析仪器的精密度和使用情况、实验室内的环境污染状况以及分析人员的水平和经验等，都会影响空白值。通常每天测定两个空白试验平行样，共测 5 天，再计算标准偏差；所谓空白试验(或称空白测定)是指除用水代替样品外，其它所加试剂和操作步骤均与样品测定完全相同的操作过程。除上述测定空白值的标准偏差外，与样品测定的同时还需进行空白试验，并扣除其空白值，从而得到样品的响应值。空白试验值(即空白值)的大小与分析方法及各种试验条件等有关。当空白值偏高(高到与正常值的差超过检测限时)，应全面检查试验用水、试剂的空白、量器及容器的玷污情况、测量仪器的性能以及试验的环境状态等。

(2)校正曲线的线性检验。校正曲线是用于描述待测物质的浓度或量与相应测量仪器的响应量或其它指示量之间定量关系的曲线。校正曲线包括通常的“工作曲线”(用人工合成样品加标准溶液进行与样品分析步骤完全相同的操作)和“标准曲线”(用纯标准溶液进行，其分析步骤与样品分析相比有省略，例如略去样品的前处理)。校正曲线的使用时间取决于各种因素，诸如试验条件的改变、试剂的重新配制以及测量仪器的稳定性等。绘制校正曲线所依据的两个变量的线性关系由其“相关系数”表征，决定着该曲线的质量和样品测定结果的准确度。影响校正曲线线性关系即相关系数的主要因素有：分析方法本身的精密度；有关仪器(包括电源稳压器、记录器及仪器附件如比色皿)的质量；量取溶液的量器的准确度及易挥发溶剂造成的体积变动等。通常“相关系数”应到 $|r|>0.999$。在实验条件稳定的情况下，校正曲线的斜率一般很稳定，截距常等于零。在不同实验条件下，同一反应体系的斜率及截距可能受温度、试剂批号改变的影响(通常应尽量使校正曲线的几何斜率近于 1，以使两轴上的读数误差相近)，所以在测定未知试样的同时，最好测绘校正曲线，以消除实验条件的影响。否则，应在测未知样品的同时，平行测定线性范围内中等浓度标准溶液和空白溶液各两份，取均值相减后，与以前绘制的校正曲线上相同点进行核对，二者的相对差值根据方法精密度要求应＜5%～10%，否则应重绘校正曲线。

对于线性关系不好的一系列浓度-响应值，在没有消除其可以纠正的影响因素前，不要采用回归法绘制校正曲线，以免引入较大系统误差。如果采取各种相应的措施以后，其相关系数仍达不到要求，则所存在的误差除方法本身的问题外，常为一些分析中的随机误差，例如仪器性能不好、环境条件的变化等。在力求这些条件稳定后，方可根据专业知识和实际经验再行线性回归。

(3)实验室间质量控制

由于生物材料分析的统计性，例如肿瘤病因调查中常需多个实验室对不同地区的试样进行分析，为了实验室间数据的可比性，需要对其分析质量加以控制。

①控制基础。仍是各实验室自行测定数据的可靠性，结合下列各项考察：平行测定，指当分析人员、设备、时间完全相同时，用同一分析方法对同一样品进行的双份或多份测定；重复测定，指分析人员、设备、时间中至少有一项不相同时，用同一分析方法对同一样品进行的两次或多次测定，它们所得结果的符合程度均用相应的标准偏差表示。

②准确度的表征。当所测样品含量已知(如标准样中的已定值成分)，准确度用相对误差表示。令样品含量真值为 μ，$\bar{x}$ 为各实验室测定值的均值，则：

$$相对误差 = \frac{(\bar{x} - \mu)}{\mu} \times 100\%$$

当采用加标样分析时，准确度用加标回收表示：

$$加标回收率 = \frac{加标样测定值 - 样品测定值}{标准加入量} \times 100\%$$

通常准确度的相对误差应<5%；加标回收率应在95%～105%，随痕量成分的量级、分析方法而异。

第二节　分离与富集方法

生物材料痕量分析的分离与富集研究旨在改善分析测试的选择性和灵敏度，而以前者为重点，即消除干扰。一个理想的测试方法是在操作过程中每一步只是被测成分发生反应，其它成分无响应，即没有干扰。然而实际情况与此相反，即干扰是普遍的。所谓干扰，泛指在分析测试过程中由非故意原因导致测定结果失真的现象。分离的目的在于消除干扰，减少失真，排除假象，即提高测试结果的选择性和准确度。大部分分离过程也起了富集的作用，从而又提高了灵敏度，使检测限下降2～4个数量级[34]。

一、分　离　基　础

与通常用于制备和纯化某种物质的分离方法不同，生物材料痕量分析中的分离以消除干扰为目的，因而范围更广[35]。从提取的目标成分看，可以是提取待测成分，也可以是分离基体成分（消除基体干扰），除去主要干扰物；从分离涉及的成分的量看，可以是大量与痕量、痕量与痕量物质之间的分离与富集。

（一）基本原理

所有分离富集的基本原理可表示为：(A + B + C + …)→(A) + (B) + (C) + …（完全分离）或(A + B + C + …)→(A) + (B + C + …)（部分分离），式中，A、B、C表示一定组分。所有分离方法的基础都是相分离[36]，即需要造成两种物相共存。目标成分以一定方式在相间分配，然后用物理方法将其分开。

1. 分离方法的分类

按照互相分开的两相的不同聚集状态，可分成固-固、固-液、固-气等6类，所谓两相，指待测物和基体共存的原始物相（称为第一相），加入或生成的固、液、气为第二相。通常分离的方法主要是根据第二相的性质，或第一相与第二相的相互关系分类的。可分为下述三类：

(1)第二相为固体。主要有沉淀法、电沉积法、色谱法。这些方法中，固体第二相的产生是由于出现难溶性产物，或者专门外加某一适当固相物。

(2)第二相为液体。典型的是溶剂萃取。

(3)第三相为气体。释气、蒸馏、升华、气相色谱法均属此类。

实际分离过程很复杂，作用机制上物理分离和化学作用难于划分。例如，仅根据分子大小及几何差异所提出的分离方法就有过滤、超滤、离心、膜、分子筛、凝胶渗透、质谱等，涉及固、液、气三种聚集态，包括物理扩散、传质、吸附、化学反应等复杂机制。因此，在生物材料痕量分析的实用上必须从物态、机制和方法特点综合考虑。

2. 分离方法的选用

考虑的主要因素有：

(1)基体形态和主要组分的特点。例如尿、石油、作物、煤等的分离体系不同。

(2)被测成分性质及含量。如人体组织中的铅及汽油废气中的有机铅所用的处理方法相异。

(3)试样的量。给分离手段选用的限制很多。

(4)检测方法特点。选择性好的检测方法，对分离要求宽松，据此有组分离和单成分分离之别。例如，石墨炉原子吸收法选择性较好，用组分离即可满足测试要求。

3. 分离方法概述。现将生物材料痕量分析中常用的若干分离方法概述如表3-2-1[37]。

表 3-2-1　分离方法的一般特征

原始相/第二相	分离原理	分离方法及示例
固/固	电磁效应 比重差异 分子量差异	磁铁去铁或去磁性金属 淘洗作物原料去土、泥沙 质谱
固/液	分子尺寸差异 分子量差异 表面活性 吸附 溶解性能差异 电化学性能	沉淀、过滤、冷冻、超滤、膜、凝胶渗透 离心、超滤 浮选 层析(薄层、纸、离子交换、反相)、脱色 索氏抽提、选择性溶解 电沉积、电渗析、电极溶出与富集
固/气	扩散热分解 挥发性 电磁效应 吸附 化学反应	脱气、基体灼烧 升华 静电除尘 飘尘及颗粒物沉降、气相色谱 氢气、氢化物、氯化
液/固	吸附	脱色
液/液	电性能 溶解性能差异	电泳、汞齐 萃取、液膜、废水中油的收集
液/气	分子尺寸及分子量差异 挥发性 吸附 化学反应	蒸馏、分馏 吹气、氢化物发生、超声脱气 气-液色谱 卤化物、氮氧化物、硫化物蒸馏
气/固	吸附	活性炭脱 CO、分子筛、脱氯、钯的吸氢
气/液	化学反应	洗气
气/气	分子量差异 分子大小与几何形状差异	差示扩散(色质联用) 分子筛

(二)分离的表征

表示分离过程特点和分离结果的参数有两类:一类是各种方法共有的如分配系数、分离系数;另一类是个别方法的如分辨率、比移值。

1. 几个共同参数

体现目标成分在两相间的分配,如:

(1)分配系数。设组分 A 在原始相(Ⅰ)和第二相(Ⅱ)间达到平衡,表达式为 A(Ⅰ)⇌A(Ⅱ),则分配系数定义为:$D=C(\text{Ⅱ})/C(\text{Ⅰ})$。式中,$D$ 为组分在Ⅱ相与Ⅰ相间的分配系数;$C(\text{Ⅱ})$、$C(\text{Ⅰ})$分别为组分在Ⅱ相及Ⅰ相中的平衡浓度。分配系数又称分配比或分配常数,反映单个组分在两相间的分布达到平衡时的量的关系,其数值与浓度的单位有关。分配系数越大,表明该组分在第二相中含量越高,分离效果越好。生物材料痕量分析中通常要求 $D>10$。

(2)分离系数。设两组分 A 和 B 在原始相(Ⅰ)和第二相(Ⅱ)间各自达到分配平衡,其表达式为:

A(Ⅰ)⇌A(Ⅱ)、B(Ⅰ)⇌B(Ⅱ),则分离系数定义为:$S_{A,B}=\frac{C_{A(\text{Ⅱ})}}{C_{B(\text{Ⅱ})}}\Big/\frac{C_{A(\text{Ⅰ})}}{C_{B(\text{Ⅰ})}}=D_A/D_B$。分离系数又称分离因数或分离倍数,表示两种组分分离的难易程度。显然,当 $S_{A,B}\gg1$ 或 $S_{A,B}\ll1$ 时,两者越易分开。

(3)富集因数。组分 A 的富集因数定义为:$CF=C_{A(\text{Ⅱ})}/C_{A(\text{Ⅰ})}$。式中,CF 为富集因数,也称富集倍数,$C_{A(\text{Ⅱ})}$为富集后组分 A 在提取相(或称富集相)中的最后浓度,$C_{A(\text{Ⅰ})}$为组分 A 在原始液中的起始浓度。应当留意的是,

此处 C(如果组分不言自明,则下标可略去)并非平衡浓度。当通过移去基体(例如将体液的水分蒸发)提高组分浓度时,称为浓缩或浓集,相应的参数称为浓集因数或浓缩倍数。若以 m 表示量,M 表示基体,则 $CF=\frac{m_{A(\mathrm{II})}}{m_{M(\mathrm{II})}}\Big/\frac{m_{A(\mathrm{I})}}{m_{M(\mathrm{I})}}$。在生物材料痕量分析中,分离既有助于消除干扰,一般也起到富集作用。在基体即干扰成分被分去的同时,待测成分得以富集。富集因数越高,分离也越好。

2. 特定方法的分离参数

这些参数用于特定分离方法,有的应用也很普遍。

(1)萃取率。用于萃取分离,指被萃物在有机相中的量与该物在两相中的总量之比。表达式为:$E=m_{A(\mathrm{II})}/[m_{A(\mathrm{I})}+m_{A(\mathrm{II})}]$。萃取率与分配系数的关系式为:$E=D\cdot R/(1+D\cdot R)$。式中,$R$ 为原始相(即水相)与萃取相(即有机相)的体积比。n 次萃取后的总萃取率为:$E_{A(\mathrm{I})}=1-\frac{w_n}{w_{A(\mathrm{I})}}=1-\left(\frac{1}{DR+1}\right)^n$,式中,$w_n$ 为组分 A 在剩余水相中的量,$w_{A(\mathrm{I})}$ 为组分 A 在原始水相中的起始含量。

(2)比移值。又称滞留因数,用于纸色层和薄层层析法中。其定义为:R_f = 被分离物质移动的距离/展开剂移动的距离。两组分在同一分离体系中的 R_f 值相差越大,分离效果越好。但分子和分母项中的距离需清晰显示。

(3)理论塔板数。在分馏法中表征分离效率。理论塔板指离开板的蒸气的平均组成等于与离开该板的液体相平衡的蒸气的组成。理论塔板数可由下式求得:$N+1=\ln[(X_A/X_B)_a/(X_A\cdot X_B)_e]/\ln\alpha_{A\cdot B}$,式中,$N$ 为理论塔板数,X_A、X_B 分别表示组分 A、B 的摩尔分数,a 表示塔顶引出产物,e 为塔底产物,$\alpha_{A,B}$为组分 A 对组分 B 的相对挥发度,由下式确定:$\alpha_{A,B}=(Y_A/X_A)/(Y_B/X_B)$。式中,$Y_A$、$X_A$ 分别表示组分 A 在气相和液相中的摩尔分数,对组分 B 亦如此。实际用于分馏的塔板数是由液相-气相温度及组成图求出的。

(4)色谱分离参数。主要有分辨率、理论等板高度、峰重叠度等,其表达式为:

$$R_{A,B}=(t_B-t_A)\Big/\frac{1}{2}(w_A+w_B)$$

$$\mathrm{HETP}_{(A)}=L\Big/N_A$$

$$N_A=16(t_A\Big/w_A)^2=5.54(t_A/w_{A,1/2})^2$$

$$Q_{A,B}=h_{A,B}/h_A(\%)$$

上列诸式中,$R_{A,B}$表示组分 A 对 B 的分辨率,$\mathrm{HETP}_{(A)}$为组分 A 的理论等板高度,N_A 指组分 A 的理论塔板数,$Q_{A,B}$为组分 A 对 B 的峰重叠度,t 为保留时间,w 为峰宽,$w_{1/2}$为半高时的峰宽,h 为峰高,$h_{A,B}$为组分 A 对 B 的峰重叠高度,L 为色谱柱长。

(5)选择系数。表征某些开口柱式分离方法(如离子交换树脂或螯合树脂)的动态分离功能。如氢型树脂与阳离子的交换反应为:

$$M^n+n\mathrm{RH}\rightleftharpoons \mathrm{R}_nM+nH^+\qquad S_K=[\mathrm{R}_nM][H^+]^n/[M^{n+}][\mathrm{RH}]^n$$

式中,方括号表示有关组分的平衡浓度。所以,S_K 实际上是略去活度系数的平衡常数,值越大表示该金属离子在树脂上的吸附量越高。

(三)分离的一般机理

1. 物理方面

分离的原因是扩散、对流等传质过程和吸附、解吸等界面作用以及溶解能力的差别,这些对生物材料痕量分析均有意义。

(1)传质过程。主要有三种方式即迁移、对流和扩散。迁移是由流体内部的压强梯度或电磁场产生的强迫扩散引起的,对流则与温度梯度引起的热扩散有关,所以分离主要是扩散起作用。前面已提到两相的形成是分离的基础。两组分之所以能分离,取决于它们在两相中的传质差异性。而分离首先要在两相间进行分配,这就要求组分先达到相界面,然后穿过此界面进入第二相,这些都离不开扩散。

实际分离中,蒸馏就以分子热扩散为基础。某组分的热扩散能力用其扩散系数描述,各种组分的热扩散系数数值相差很大,甚至可用来分离同位素。等温扩散则是在没有温度梯度只由浓度梯度引起的分子扩散,在提纯试剂消除杂质方面均有重要应用,如氨、氢氟酸、盐酸等,均可由等温扩散制得精品。

(2)相界面作用。物质从一相至另一相的突变统计上只是1～2个分子厚的面层，在此范围内起主要作用的是吸附和解吸。

在干扰消除中常用吸附净化有害气体，除去色素；沉淀时通过选择合适材料的微晶种引发大颗粒生成；浮选法中利用气泡在经表面活性剂处理过的固体表面上的吸附；萃取时第三相的形成，都与吸附作用有关。

(3)溶解。分子结构相似者相溶，极性相近者相溶。

2. 化学方面

分离的化学机理仍以四大平衡为基础。

(1)酸碱反应。在盐酸介质中用乙醚萃取铁(Ⅲ)，氢氧化物共沉淀，离子交换是典型酸碱反应。

(2)氧还作用。电沉积、汞齐的形成、氢化物发生等均以氧还作用为基础。

(3)络合作用。螯合树脂、膜、巯基棉等作固定相，双硫腙、DDTC、PAN等作为萃取剂，丁二酮肟、8-羟基喹啉、巯基乙酰萘胺作为沉淀剂，主要由于络合作用。

(4)新相形成。反应过程中引入第二相、第三相，常可显著提高选择性。沉淀形成、热解、气体发生、萃取第三相形成，均与相平衡分不开。

二、分离与干扰消除的关系[38]

(一)干扰的特征

干扰是误差的主要来源，由性质与待测成分相近的共存物质在分析测试中表现出相似的反应性能，或某种外来因素给出与系统中待测项目相同的信号响应而引起。干扰的特征由其产生根源和性质决定，主要有：

1. 共存物干扰

实际样品极其复杂，必有多种共存物。有一些性质与目标成分相似者构成干扰。

(1)同族元素的相同氧化态。已知在各类样品和各种分析手段中，元素周期表中同主族和同副族的有关元素的同氧化态各物种常共存，并互相干扰。这类干扰一般比较严重，且不易消除。例如，细胞液中Na^+，K^+常共存，不论用何种方法，它们都彼此严重干扰，迄今碱金属的分析和分离仍是难题。副族元素如锌、镉、汞，锰、锝、铼等各组内元素性质惊人的相似，它们在生物材料内常可彼此取代，构成测定困难。

(2)斜线规则和个性丧失。元素周期表的斜线规则指第二、三周期的某些元素与下一周期紧邻右边一族的元素化学性质相似，例如硅与砷、磷与硒等均属此。斜线规则与同族元素性质相似结合起来，使干扰研究大大复杂化。干扰元素数目增多，干扰程度加剧。例如用杂多酸法测磷，除同族的砷、锑干扰外，硅和钒的干扰亦不可忽视。

(3)同列系化合物。此处的同列系化合物并不限于有机化学中的同系物，而是泛指无机及有机物中同类型、同官能团及其结构相近的衍生物，如钙、镁的草酸盐，铅、钡的硫酸盐，不同的烷基汞、铅均属此。有时官能团不同的化合物也彼此严重干扰，如酚和乙醛或氯乙醛，钒、钼、钨的各种同多酸及杂多酸等，也可归在同列系化合物名下讨论其干扰情况。

(4)酸碱软硬度及化学键参数近似者。如S^{2-}，HS^-，作为软碱易与软酸如Hg(Ⅰ，Ⅱ)，Pb^{2+}，Cu^{2+}，Cd^{2+}等反应；Fe^{3+}，Al^{3+}，Cr^{3+}等硬酸易与硬碱如OH^-反应。它们在构成相应定性分析中各组的同时，也反映了在地壳及环境中分布的共性，因而常共存于有关样品中，并在测试中互相干扰。

化学键参数主要指离子电荷、半径及其比值，其相似者常在各类样品中共存并在测试中彼此干扰。在这方面镧系元素的分析化学行为的共性是其名例。此外，许多二价过渡金属离子如Cu^{2+}，Zn^{2+}，Cd^{2+}，Ni^{2+}等也有相似的键参数。

2. 外来物干扰

此处的外来物包括加入的试剂、工作环境引入的杂质等。

(1)试剂。主要指试剂不稳定及其它原因引起的干扰。许多还原剂如氯化亚锡、抗坏血酸、硫代硫酸钠的溶液，在空气中较长时间放置而变色、发挥，络合滴定中指示剂的阻塞、封闭；溶液酸碱调制失当而使金属离子水解等。

(2)空气。其干扰来自其主成分及未经过滤除去的灰尘和颗粒物。空气中的大气氧有强烈氧化作用，一些根据氧还反应进行的分析测试如亚铁、碘、维生素C及低价的锝、铼、钼、钨的痕量电化学或光度分析，需在隔绝空

气或惰性气氛下进行

实验室内的空气中常含有多种干扰成分如各种酸雾、氨、硫化氢等的气态物。贮存酸、碱的瓶盖上满布白霜(铵盐沉积物),通风橱窗玻璃由于氢氟酸及其它酸气的腐蚀而发毛,表明其影响不可忽视。事实上当分析某些成分如 NH_3, H_2S 或氢氧化合物时,实验室的空气净化甚难,因而这类干扰难以消除。

(3)其它杂质。实验室的墙壁、天花板,各种固定设备如自来水管、蒸馏架、电热板、烘箱等,都是干扰源。它们产生尘埃、锈、油漆颗粒物,在酸、碱气体及溶液腐蚀下,随气流扬起,弥漫于整个空间,故应保持洁净,并尽可能减少各种试剂、样品溶液与空气的接触。此外,操作过程中还引起多方面的干扰,例如石棉网的铁丝可作为氯化铁挥发进入加热的溶液,漏斗架上油漆中的锌易进入待分液的试样液,因而需要改进各操作步骤及有关设施。

3. 副反应干扰

这类干扰主要有三类:消耗被测物、消耗主要试剂以及外来成分与辅助试剂的旁反应包括金属离子的水解等。

(1)消耗被测物。指妨碍目标成分与主要试剂反应,其干扰最严重、最直接,如测 F^- 时, Fe^{3+}, Al^{3+} 干扰。

(2)消耗主要试剂。8-羟基喹啉、5-BrPADAP 等均能与 10 种以上的金属成分反应,当测定某成分时,如其它能消耗该试剂的离子大量共存于样品溶液中,则目标成分与此试剂的反应不能顺利进行。当用 AsH_3 挥发富集砷时,常用 $SnCl_2$-KI-Zn 酸性溶液还原体系,硝酸、重金属(Pb^{2+}, Bi^{3+})均由于与主试剂成分之一作用而抑制 AsH_3 生成。

(3)旁反应。指不由被测成分和主要试剂参与的、而是由外来成分与辅助试剂进行的反应。如在电化学分析中, Pb^{2+} 常干扰某些重金属如 Cd^{2+}、Zn^{2+} 等的测定,可加入氨荒乙酸隐蔽,但如溶液中存在 NO_3^-,则 Pb^{2+} 的隐蔽效果欠佳,使目标成分测得的结果不可靠,故在生物材料试样处理时,硝酸须蒸发净尽。又如 NH_3 可被大气中的氧或臭氧氧化成 HNO_3,从而干扰环境生物食品链中不同价态氮的测定。一般说来,试样体系越复杂,用的试剂种类越多,分析步骤越纷繁,引起的旁反应就越多,干扰也越严重。此外,金属及某些非金属成分的水解也是一类重要副反应。

4. 对特定方法的干扰

生物材料痕量分析中涉及诸多测定方法,均有其特定干扰。例如,光度法的特定干扰是试样液的颜色及浑浊;原子吸收法主要干扰有背景吸收、信号抑制、基体效应、溶剂影响等;电化学分析法主要干扰有电位差重叠,脉冲方向;色谱法的主要影响是保留值接近、柱上吸附、峰形畸变等。

(二)干扰的表征——选择性

分离的主要目的是消除干扰,提高方法或反应体系的选择性。选择性是指一种分析测试手段(特别是一种新方法或新仪器)从实际复杂试样中检测目标成分的能力,是评价分析性能的主要指标之一,也是抗干扰能力的表征。

1. 标度

选择性的标度即关于干扰的量的表征,迄今尚无定论。从 1940 年以来,为了定量表述干扰,曾主要提出过两类术语:选择性和误差。

(1)选择性。在单因子实验的基础上着重考察一定试剂和某类离子反应的专属性,把干扰看成选择性的直接反映。主要表述方式有:非特效性,指在一定试验中有两个其它离子也参加与某特定试剂的反应;选择指数,把目标成分、反应主要条件如 pH 值、试验方法和干扰情况合成一种复杂的方框格式;选择因数 SF 和隐蔽因数 MF,表征络合滴定中的干扰的消除;选择系数,用于离子选择性电极法,它们的表示均较繁。

(2)误差变换。在综合考察各种实验有关因素的基础上,把干扰和误差联系起来,并进行某种变换。主要表述方式有:总误差,该值越大,说明干扰越严重,选择性越差;误差的倒数,该值越大,选择性越好;干扰比、干扰限、选择比或选择常数等含义相近,分别表示单位浓度的干扰成分引起的信号对于单位浓度目标成分的信号之比、某干扰组分存在下观察不到干扰的该组分的最大允许量以及测定某成分时外来成分的最大允许量与目标成分的比值(重量比或摩尔比)。

2. 选择性的定量化研究

包括一般性质及与不同测试方法结合的定量表征探讨。

(1)一般定量研究。当检测到的响应不仅与目标成分含量有关而且与样品中其它组分的含量有关时,其影响

的数字分析就是干扰的定量研究。试样中的固有成分干扰称为交互效应或基体效应。在极谱法或某些微量滴定法及重量法中,干扰与组分含量呈线性关系,为加性;在发射光谱或吸收光谱法中,干扰与组分含量呈指数关系,为积性。当试样中干扰成分含量改变时,前者使校正准线在同坐标面上平移;后者则比较复杂,斜率和截距都改变。

(2)几种测试手段的选择性表征。不同测试手段的选择性通常用表征该测试手段的特征函数或某种参数的差异性反映。色谱法,以保留值 R 表征两峰或两组分的分辨率或重叠度;电位法,以电极电位表征,要求两组分的相应值相差 0.35V(或 0.177V、0.118V,视实验条件和具体方法而定);光度法,用两吸收峰的波长之差即对比度表征,通常要求 $\Delta\lambda>80$nm。

三、主要分离富集技术

主要讨论在生物材料痕量分析中特别重要的挥发、共沉淀、静态吸附、动态吸附、电化学法及萃取等技术。

(一)挥发

本法选择性好,其特点是使彼此分离的组分之一转化为气体并使之逸离。这种使有关组分转化为气体的方法除挥发法外,还有蒸发和升华。不同的是蒸发或升华是液体或固体加热气化时无化学反应发生,而挥发时则会形成新的气态化合物。所以,后者又称化学挥发法,以区别于前者的一般挥发法。化学挥发法包含了非均相的化学反应,其优点是玷污少、分离效果好;缺点是适应组分较少,且痕量目标成分在气相反应中的行为难以确知。回收有时难于定量。

1. 简易挥发法

包括一般的蒸发及灰化法,其特点是不加入(除空气外的)特定试剂,在体液分析及固态生物材料分析中均常用。

(1)蒸发。指常压蒸发,即液体在沸点以下挥发。液体蒸发适合基体是水、汞、酸、有机液体等的分离。除放在开皿中加热外,纸上蒸发如环炉技术亦很有效;也可用于低温蒸发,体液如尿、血、植物汁的分析中常用以分离基体。

(2)气化。生物材料固态试样的灰化法是这类气化的典型例子。一类是高温灼烧,即将基体燃烧成二氧化碳等除去,而痕量成分呈不易挥发的氧化物留于残渣中;另一类是低温灰化,如微波热解,可在 300℃ 或 550℃ 以下进行,以防止挥发性元素的损失。还可以在惰性气氛下气化,或加入某些固定剂以使痕量成分转化。

2. 化学挥发法

主要有氢化法、卤化法、成酸或酯蒸馏法等。

(1)氢化法。周期表中ⅣA, ⅤA 和ⅥA 组的元素如 Ge, Sn, N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te 的不同化合物适当还原后,均可成氢化物挥发,然后用合适试剂吸收或进行其它后续处理,广泛用于生物材料痕量分析。通常用 AsH_3 的发生作为氢化法的代表,可在酸性介质中加锌和碘化钾及氯化亚锡溶液,也可在氢气流中加硼氢化钠丸。发生的氢化物收集到置于液氮的球中或随载气(氢气或氩气)直接通入原子吸收的火焰测定。用氯化钛(Ⅲ)在盐酸溶液中,或者在盐酸和硫酸的混合液中加锌或镁处理,也有类似效果。利用酸度及介质条件的不同,上述元素的不同价态的物种还原情况不同,以此可区别其种形。有时在样品制备这一步,就可使某些元素成氢化物释出。生物材料中氮的分析的经典方法就是利用在碱性介质中各种氮化合物均被还原成氨释出,迄今著名的基耶达定氮法仍是蛋白质含量测定的基础。

(2)卤化法。系将待分离成分转化成卤化物使之挥发,其中最重要的是氯化法。有几种氯化物沸点低(℃):锗(Ⅳ),86;锡(Ⅳ),114;铬(Ⅵ),117;砷(Ⅲ),130;锑(Ⅲ),220。热稳定性好。一方面有些氯化物在其沸点以下的温度就显著挥发并可定量蒸出(如在 108℃ 以下蒸出砷的氯化物),从而富集;另一方面,某些氯化物可在沸点以上的温度完全逸出或部分分离,大大降低其干扰程度(如大量铬可以在高氯酸介质中热到冒烟时,小心逐滴加入盐酸使成二氯二氧化铬移去)。介质的性质对用卤化物分离的选择性很有影响。自氢溴酸介质中可蒸馏出砷(Ⅲ,Ⅴ)、锗、汞(Ⅰ,Ⅱ)、锇、铼、钌、锑(Ⅲ,Ⅴ)、锡(Ⅱ,Ⅳ)、硒(Ⅳ,Ⅵ)的溴化物。在浓盐酸介质中于 100℃ 以下,或者在硫酸-氢溴酸介质中蒸馏时,硒易于蒸出而砷很少逸出,两者可很好分离;如用溴-氢溴酸介质,则砷、锡、锗、锑、汞和碲至少部分被蒸出;如用硫酸-盐酸混合液,则锗、锑、锡、碲、钼和汞等随硒一起蒸出。

(3)其它蒸馏法。许多酸或酯的沸点较低,可用于挥发分离。例如,硼酸、三氟化硼、氟硼酸(HBF_4)都易于在

蒸煮时挥发；硼酸三甲酯和三乙酯的沸点分别为 67～68 和 120℃，是生物材料中蒸馏法分离硼这一植物必含元素和一般化学分析测试中消除硼的干扰的基础。锇、铼、锝、钌的高价酸或高氧化物如 OsO_4，Re_2O_7，RuO_4 等，从氢溴酸、盐酸、硫酸、高氯酸和磷酸溶液中蒸馏出，可使它们和多种元素分离。例如，在 260～270℃以水蒸气蒸馏法从硫酸中定量蒸出 Re_2O_7，以及将钌由含铋酸钠的硫酸溶液中蒸馏到含次氯酸盐的碳酸钠溶液中，能消除很多元素对它们测定的干扰。

主要以酸的形式分离的元素或化合物还有硅、氟、二氧化硫、酚等。挥发法分离氟，是将其转化为 H_2SiF_6，逐渐升温到 135℃进行水蒸气蒸馏；硅的挥发分离也是基于 H_2SiF_6 的形成，以此可与干扰其测定的磷、砷等元素分离。二氧化硫的挥发是使亚硫酸盐酸化，用惰性载气（如氩、氮）将 SO_2 吹出，亦可将溶液煮沸收集。该步骤亦适用于 CO_2 的分离。酚的蒸馏是在含少量硫酸铜（提高回收率）的溶液中，用磷酸调节 pH 到 4 时进行，可与芳香胺、醛等分离。

3. 挥发分离的技术

其主要技术或装置有气体发生、直接蒸馏、水蒸气蒸馏、微扩散、冷指或冷井。例如，后者系一简单的冷凝设备，为装有冷冻剂如液氮或干冰的金属管或夹层金属杯，适于收集高温下的汽化物。如在氢气流中加热试样 1 100℃，用 －196℃的冷指收集挥发的镉、汞、镁、锌的氯化物。

（二）共沉淀

指含痕量组分和常量组分的溶液中，当常量组分形成沉淀时，通常还未达溶度积的痕量组分也随之析出沉淀的现象。这时由常量组分形成的沉淀称为载体，载体可以是原来试样中的基体成分，也可以是外加的特定物质，需根据共沉淀的要求选择。生物材料痕量分析中常从两方面利用共沉淀：使待测成分从溶液中析出，或使特定干扰从溶液中除去。前者也起富集作用，故应用较广，本节着重讨论。

1. 共沉淀的体系和作用特点

（1）共沉淀体系。近 20 多年来约有 70 多种金属离子用不同的载体共沉淀，常用的无机及有机沉淀剂也都是符合特定要求的共沉淀剂，它们常用于生物体液中痕量成分的分离和富集。

常见的无机共沉淀剂有：pH 3～8 时生成的氢氧化锌可分离 A(Ⅲ)，As(Ⅲ，Ⅴ)，Nb(Ⅴ)，Ta(Ⅴ)，W(Ⅵ)；在硝酸介质中由高锰酸（盐）和硝酸锰溶液加热生成的水合二氧化锰，可使 Sb(Ⅲ)，Bi(Ⅲ)，Sn(Ⅳ)，Pb(Ⅱ)，Tl(Ⅲ)，Au(Ⅲ)共沉淀；在 pH 3.2～9.5 生成的氢氧化铁，可载带多种阴、阳离子如 Al(Ⅲ)，Cr(Ⅲ)，Ti(Ⅲ，Ⅳ)，Hf(Ⅳ)，U(Ⅳ)，As(Ⅴ)，Mo(Ⅴ)，Se(Ⅳ，Ⅵ)，I(Ⅰ)等；氢氧化铝在 pH 6～9.5 时，呈吸附能力极强的胶体沉淀，是 Be(Ⅱ)，Th(Ⅳ)，Mo(Ⅵ)，W(Ⅵ)的良好共沉淀剂。氢氧化镧在 pH 9～10 时，能使 Sn(Ⅱ，Ⅳ)，Fe(Ⅲ)，Sb(Ⅴ)，P(Ⅴ)，Se(Ⅳ，Ⅵ)等共沉淀释出；铁、锌、镉的硫化物在微酸性或中性介质中，可将 Hg，Cu，Ga，In 等很好载带。

常用的有机共沉淀剂可分为两类：一类是过量试剂作为本身参与组成目标组分的络合物载体；另一类是试剂仅作为载体而不参与络合物的形成。通常以前者较多，又可细分为简单螯合物体系如 8-羟基喹啉的载带各种金属离子的相应螯合物，以及离子型缔合物和其它三元或多元络合物体系，如海水中 10^{-9}级的银、钴、钼等可被 8-羟基喹啉和二乙氨基二硫代甲酸盐及酚酞等形成螯合物阳离子与有机阴离子的多元螯合-缔合体系共沉淀。

（2）共沉淀作用的特点。它的一个显著特点是不要求制备纯的沉淀物或沉淀完全，而只期望能充分富集痕量组分；在操作上共沉淀时并不需要将沉淀与溶液定量分离，甚至不必过滤而可以在沉淀沉降后倾泻滗出上层清液，因而简化了通常过滤的冗繁步骤。共沉淀法还有一个优点，就是可以在沉淀后移去沉淀剂。如许多有机共沉淀剂在搜集痕量成分后灼烧或溶解移去，从而进一步消除了基体干扰，改善富集效果。

2. 共沉淀的分类和作用机理

按化学作用共沉淀可组分为混晶、吸附、共结晶等几类。

（1）混晶。指痕量成分（或杂质）分布在常量物质或基体沉淀的晶体内部。例如，在含痕量 Pb^{2+} 的生物材料制备试样液中，加入 $Ba(NO_3)_2$，然后加过量沉淀剂硫酸，这样 Pb^{2+} 就能与载体 $BaSO_4$ 生成混晶 $Ba(Pb)SO_4$ 从溶液中析出，这就是混晶共沉淀。若两种盐（基体沉淀和待分离成分）属相同的晶系，有关离子电荷相同，并且异离子尺寸相差不超过 10%～15%，则沉淀中的一种离子可被外来离子取代，也就是形成固体溶液或称固溶体。这种过程分均匀掺杂和参差掺杂两种情况，前者指沉淀迅速重结晶，后者指固体不进行重结晶，缓慢增大。它们在共沉淀中均占重要地位，实际杂质掺杂或玷污介乎二者之间。

（2）吸附。指痕量成分分布于常量物质沉淀颗粒的表面，如氢氧化铝的胶体沉淀以其巨大表面吸附杂质。严

格地说，共沉淀是指未饱和的痕量成分被载带；而对那些在实验条件下已成为不溶物只是未聚沉的组分的载带，应称为搜集。然而在生物材料痕量分析中就分离杂质的消除干扰而言，不必对二者作过细区分。

吸附与胶体的应用关系密切。胶体通常指直径 $10^{-7} \sim 10^{-4}$cm 范围内的颗粒，估计每个这样的颗粒含 $10^2 \sim 10^4$ 个原子。在实用上将其分为憎液胶体和亲液胶体。前者亦称悬浮体，其特点是对电解质的絮凝作用很敏感，且凝聚过程不可逆，即不会在稀释时再分散，它们又称溶胶，如碘化银、硫化砷等，粘度低；后者则称为乳胶，蛋白质和淀粉是其典型物，粘性强，对电解质的凝聚作用不敏感，又称亲液胶体。在生物试样制备和处理中，后一类更为重要。但是在杂质分离中，前者也很实用，并且研究得更深入。

溶胶是动力学稳定而热力学不稳定的体系。它之所以暂时稳定是由于：胶粒上带有同种电荷，互相排斥，并在此基础上建立起扩散双电层理论；此外，它们之间还存在与质点距离的三次方成反比的相互吸引力。这些在电解质对溶胶聚沉的实验中得到证实。

在胶粒聚沉形成胶团时，痕量组分就包在胶团中，叫作包藏。通常认为胶体沉淀的吸附基本上是物理作用，不要求共沉淀组分与沉淀基体结构相匹配，因而选择性欠佳，具有"广谱性"，即多种杂质均能被载带，或性质相差甚远的成分亦能被吸附，例如氢氧化铁吸附尿液中的痕量 I(Ⅰ)、氢氧化锌吸附尿液及某些废液中十多种杂质，并非由于化学性质相似。

(3)共结晶。与混晶共沉淀相似但实质有异。这是利用沸点较低的水溶性有机溶剂预先溶解某些有机螯合剂，然后加入试样溶液，使待测成分成络合物晶体。通常这类络合物的晶形与试剂相似，当温热使有机溶剂蒸发时，原来的螯合剂晶体将析出，并把痕量成分的络合物载带下来，这就是共结晶的实质。如 N-巯乙基萘-2-胺的丙酮溶液使海水中的 Ag, Au, Co, Hg, Ir, Os 等在适当 pH 得以共结晶(如对 Ag 的合适共结晶 pH 为 3.5~4.0)，也可用于尿液中有关元素的富集。这种共结晶法中螯合剂的析出方式与均匀沉淀法相似。

(4)其它。还有一类搜集或载带不属于上述三类，文献中称为惰性共沉淀或无关共沉淀。例如萘或蒽能从硝酸盐溶液中使铋的苏木素或 4,5-二巯基荧光黄络合物被带出。在此体系中，Sn(Ⅱ)，Fe(Ⅲ)及 Sb(Ⅲ)亦被共沉淀。原因及机理尚不明。

(三)静态吸附法

指固、液两相，特别是作为吸附剂的固相宏观上处于相对静止状态的一类吸附方法，可粗分为简单物理-化学吸附、离子交换和络合作用三类。

1. 简单物理-化学吸附

常用的固定相有活性炭、硅胶、氧化铝、白土、分子筛、纤维素等，广泛用于生物材料痕量分析。它们的特点是其表面未经化学改性，吸附机制属一般物理-化学作用。

(1)活性炭。为一非极性吸附剂，较易吸附极性较小的分子。通常可用来脱色，例如吸附菜蔬果汁中的色素，亦可用来去味和去气体，对 NO_3^-、NO_2^- 也有相当吸附能力。主要有骨炭和木炭两类：骨炭是用兽骨经脱脂及热处理制成的，主成分为磷酸钙；木炭则由锯木、煤粉、糖、海草等含碳植物与硅藻土或浮石以及其它不溶的盐类混合强热后，有机物即分解而将炭沉积于多孔的无机物上而得，其中木炭较常用。商品活性炭的比表面约为 100~1 000(m^2/g)，临用前需经分筛，其粒度小于 90μm 的约占 92% 者，表面积约为 800m^2/g，此种活性炭 50mg 足以搜集 100μg 痕量成分。

(2)硅胶。由硅酸的胶状沉淀部分脱水时形成的一种多孔性物质。其吸附性起因于其表面含有硅醇基—Si—OH，可与极性化合物或其它适宜的不饱和化合物形成氢键，故对极性物如水强烈吸附，是优良去水剂，广泛用于油脂分析及石油组分分析。硅胶呈酸性(pK_{a_1}, 10；pK_{a_2}, 12)。

(3)氧化铝。其活性在于其表面吸附表层水形成铝羟基—Al—OH，具有形成氢键的能力，一般略带碱性(按制作条件可得酸性、中性、碱性三种)。在生物材料分析中，常用于脱色或使蛋白质聚沉，或使胶态物凝集，适用于碱性和中性介质，并可活化反复再用。

(4)白土。又称漂白土，主要用于除去动、植物油中的恶臭、异味及颜色，其主成分是氧化硅和氧化铝，因而把这两者的特点结合起来。天然白土组成相当于 $5SiO_2 \cdot Al_2O_3$，约含 50%~60% 水分，孔隙率达 60%~70%，比表面 120~140(m^2/g)，能吸附自重 12%~15% 的有机杂质，生物材料分析中用于漂白，使动、植物体液及浆汁中的蛋白质聚沉。白土浸于水中时，pH 6.5~7.5，但却能中和强酸。

(5)分子筛。又名沸石，是一种金属硅铝酸盐晶态矿物，其晶体结构基本上是由 SiO_4 和 AlO_4 四面体的三维

骨架构成的。含铝的四面体为负电性，晶体中包含的金属阳离子平衡该负电，并且它的大小及其在晶格中的位置确定了该吸附剂的有效孔径。当沸石脱水时，其晶体呈蜂窝结构，但上述四面体骨架不变，且其中的空穴呈规则排列，空穴间有分子大小的孔道交连，因而比表面很大，并据此称为分子筛。分子筛的吸附特性与前面的活性炭和白土等不同之处在于：分子筛的吸附表面有离子交换性质，有较强的库仑力场；孔径均匀，对给定的晶体品种，其孔径可由加入的阳离子来控制；分子筛在升温时吸附量增高，并有高的吸附热，因而解吸比其它吸附剂困难。

分子筛主要用于气态物质的分离。由于分子筛是一种极性物质，因此可根据待分离成分的不饱和度或极性差异，确定其吸附的强弱，越不饱和或极性越大的分子，吸附得越牢。用分子筛吸附暖棚或温室中的乙烯、一氧化碳是很有效的。例如，用分子筛 5A 在 −78℃ 吸收空气中的痕量一氧化碳，此时一氧化碳被吸附得较牢固，与氮、氧分离效果最佳；富集的一氧化碳从 −10℃ 开始解吸，至 150℃ 完成，然后进行后续测定。用此法只要通入足量样气，10^{-9}甚至 10^{-12}数量级的一氧化碳亦可定量富集。

(6)纤维素。是一种配糖的聚合体，聚合度约 2 000～16 000，它也是植物细胞壁的结构材料，滤纸、脱脂棉和色谱纤维素粉都属此类。纤维素有吸附能力的原因在于由其官能团产生的微弱的离子交换能力，活性部位为羰基或羧基。在生物材料痕量分析中，纤维素主要用于吸附胶体及悬浮物。例如，在尿液、极度浑浊的菜汁甚至泥浆水体中加入适量纸浆，均有助于悬浮物的聚沉。天然纤维素粉可将水体中的 Hg^{2+} 定量吸附，与锰、铁及其它金属成分分开。和前述几种吸附剂不同，纤维素的基体是有机物，吸附剂的极性较小，适于某些分子型无机物以及弱极性的有机物如生物碱等的富集，且基体易于除去，操作更为简便。

(7)泡塑。即泡沫塑料，具有蓬松、柔软、多孔的特点，常用的是聚氨酯型。这类泡塑是聚醚或聚酯与酰氨基交联而成。交联时利用二氧化碳膨胀而形成泡沫体，松密度为 15～35(kg/m^3)。其化学性质尚稳定，不溶于水但易吸水并被泡胀(失水后复原)，亦不溶于稀硫酸、稀盐酸、冰醋酸、稀氨水、稀氢氧化钠溶液以及某些有机溶剂如苯、丙酮等，可溶于浓硫酸、硝酸及高锰酸钾浓溶液。

此吸附剂可自稀溶液中选择吸附多种有机和无机化合物如油、苯、三氯甲烷、苯酚以及碘、汞、金、铁、锑、铊、铼、钼和铀氧离子。本品的吸附能力与制备方法有关，按其来源不同，其吸附容量在 0.5～1.5(mmol/g)范围。通常其比表面为 7.6～32.5(m^2/kg)。实际吸附性能与介质酸度有密切关系。

2. 离子交换吸附

静态吸附法中用的离子交换吸附剂有柱色谱法中用的离子交换树脂和化学改性的离子交换纤维素两种。前者将在下节动态吸附法中介绍；后者则是一类改性纤维素，主要有下面几类：

(1)磷酸型和羧酸型纤维素。系用相应的酸与各种天然纤维素如脱脂棉或纸浆通过缩水、酯化、醚化等反应，接上相应的酸基官能团而制得，其基质都是亲水性强而又不溶于水的天然高分子材料。以脱脂棉为例，约含 95%～97%的纤维素及少量胶质、脂、蜡、灰分等，经漂白、酸洗后可得纯品，其机械性能好，呈蓬松而非胶体的絮状物，易倾泻和过滤，适于静态吸附。基质为有机物，易于灼烧除去，其结构单元中含有伯羟基、仲羟基，有时还含有羰基甚至羧基，在化学改性时，其中的羟基与无机酸如磷酸、硫酸或有机酸发生多相酯化反应，这类反应一般都很简便、迅速，并且不破坏原来纤维素的基体结构，只是强化了本来结构单元的离子交换功能。它们的交换容量及对金属离子的吸附性能取决于官能团即化学改性的酸性基团的性质。一般说，它们主要交换那些与原来试剂作用的金属离子。例如，最常用的磷酸脂化棉能和与磷酸成盐或成络的近 20 种金属离子交换，特别适宜于移去体液、天然水和各种废水中的 Ca^{2+}，对 Fe^{3+}，TiO^{2+}，UO_2^{2+} 的亲和能力尤强，常用于富集或消除这几种成分的干扰。羧基纤维素中，最简单的乙基纤维素用得较多，通常将 3～5mg 羧基纤维素悬浮于 10L 溶液中，搅拌数分钟，小至 10μg 的金属离子都可被吸附。对不同金属离子，其最佳交换 pH 值不同：Fe^{3+}，pH 3；Fe^{2+}，Al^{3+}，VO^{2+}，UO_2^{2+}，pH 5。对每 100mL 溶液，富集倍数可达 3×10^4。相当于mg/L级的铜、镍和锌的氰络合物易被本品吸附。用这种纤维素可分离高纯水中痕量的 Cu^{2+}，Co^{2+}，Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 等，痕量金属成分经此纤维素吸附后，剩下的浓度通常低于 10^{-9}级。

(2)离子交换纸。将滤纸条浸入已磨成胶乳状(<400 目)的离子交换树脂悬浮液，取出晾干即得。也可将胶态离子交换树脂与纸浆充分混合(用量比例可根据需要调整)，然后制成纸；也可用其它纤维素为基质制成相应的离子交换吸附剂；一些无机吸附剂如硅胶、氧化铝以及无机离子交换剂如分子筛、磷酸锆等均可沉积于纸上，制得相应的交换纸。如氧化铝纸就是将滤纸浸入硝酸铝(或其它水溶性铝盐)溶液中，取出，沥去多余的溶液，风干；再浸入氢氧化钠溶液中，取出后在水中漂去多余的碱，干后即可使用。这类纸用于分离时操作简便，将纸片悬浮于

试样溶液中过夜或直接用这类纸过滤均可。例如,含痕量铅的体液或果汁调至酸度为 0.01mol/L(盐酸)后,通过一直径为 32mm 的强酸型阳离子交换树脂纸,检查滤液知铅已被该树脂纸定量吸附;同样的树脂纸,可搜集石油中低于 μg/mL 级的镍和钒。还可制成强碱型以吸附阴离子,例如强碱型阴离子交换纸可吸附微克级的钼、钨阴离子,而与大量的铜、铁、镍分离。

3. 络合吸附

由活性炭、硅胶、纤维素及其它任何固相经络合剂特别是螯合作用化学改性制得,是一类特殊的、选择性更好的离子交换吸附剂。如经 8-羟基喹啉作用的活性炭,对镉、钴等十多种离子的吸附率>90%,而对碱金属、Ca^{2+}、Ba^{2+} 及 Se(Ⅳ)几乎不吸附;含 2%双硫腙的活性炭,每克可吸附 10mg 铜,吸附剂还可用 10%硫化钾溶液再生,除消除干扰外,还可用于铜的提纯与制备;用吡咯烷基二硫代氨基甲酸盐改性的硅胶,对痕量镉、钴等 7 种金属离子的吸附率均在 95%以上。

(1)几种螯合纤维素。这是络合吸附剂中的一大类,主要有双硫腙型、EDTA 型等,制作简易,使用方便。双硫腙螯合纤维素通常从羧基甲基纤维素开始制备。取此基质原料于 pH 11～12 时加 2%～5%双硫腙钾盐水溶液,在 10～12℃下搅拌过夜,得到栗色产品;洗去碱,用酸处理,得绿色的活化酸型双硫腙;产物用水洗至中性即得。本品可吸附通常在溶液中与双硫腙作用的各种金属离子,如 pH 5 时定量吸附 10^{-9}级的 Cu^{2+}、Zn^{2+} 等。EDTA 型为一类氨基乙酸型螯合纤维素,有相当大的表现交换容量,其主要优点是稳定,在 4℃下贮存多年,不论是氢型还是铵型,交换容量均不变。在乙酸缓冲介质(pH 5～6)中,该型纤维素可定量吸附痕量的镉、钴等近 10 种二价离子。

(2)巯基棉。这是一类经我国学者系统研究过的螯合纤维素,故专门述及。本品是通过纤维素上的羟基和硫代乙醇酸(巯基乙酸)的羧基之间的酯化反应,将巯基接枝在纤维素结构单元骨架上。本酯化反应速度缓慢,用乙酐并加适当稀释的乙酸作溶剂,旨在防止放热过快和保持产物机械强度。巯基化程度用螯合纤维素上巯基的含量表示,利用碘对于巯基的氧化作用来测定。也可用饱和吸附法,即取巯基棉样品使之充分吸附无其它反应的金属离子(如镉),再洗脱并测出被吸附的金属量,从而求出巯基值。后法更有普遍性,其基本原理亦适用于一般螯合吸附剂的吸附性能评价。巯基棉可除去蒸馏水中痕量的锌、镉、铅等杂质,其效果甚至优于石英蒸馏及亚沸蒸馏法,是体液中痕量汞的极好富集剂,还可净化某些有机溶剂如乙醇、丙酮及稀酸等中的痕量的汞、银、锌杂质。

(四)动态吸附法

指液相连续流过固相吸附剂而使液相中各组分分离的方法。主要包括薄层和柱色谱法两大类。

1. 薄层法

这是一类在玻璃板或塑料板上用吸附剂或支持剂铺成均匀薄层进行复杂组分分离的方法,也包括纸色层法。

(1)一般薄层法。操作简便,主要步骤为制板、点样、展开和检测即定位,广泛用于生物材料,特别是体液及药物分析,它对确定某些药品和制剂的品位、消除或探明其质量控制中的干扰甚为有效。如从唐古特山莨菪中提取出的山莨菪碱中常杂有阿托品,后者常干扰前者的检测,薄层可分离并分别测定。薄层法在技术上的改进也扩大了它的用途,例如用 0.2mm 厚的铝片或直径约 1mm 的铝丝经阳极氧化后,表面覆盖一薄层(厚约 1.6μm)氧化铝,可分离色素、染料、农药以及纳克级的金属螯合物。还有一种超薄层技术,即把硅胶或氧化铝的薄层板置水中浣洗以除去绝大部分固定相,仅留极薄一层于板上,在 50℃干燥后呈白色即得超薄层,灵敏度可提高一个数量级。

(2)纸色层法。用纸作支持体并兼有吸附剂的功能,且不用制板,操作更简便。该法包括一般纸条法和环炉法。将含待分离成分的小量样品溶液滴在纸条边缘上方的某点,然后将该端浸在合适溶液中作色层展开,步骤与前述薄层法相同。纸色层法分离效率高,多用于各种中草药成分及某些无机离子混合物的分离。除经典的纸色层法外,还可将纸条上吸附有机萃取剂作为固定相,是为纸上萃取色层,又称纸上反相分配色层;纸条或纸片吸附可用于大气样品中特定成分的收集,例如将适合的滤纸用稀氢氧化钠溶液浸泡后,可吸收大气中的酸性成分如二氧化硫、氮氧化合物等;各种试纸的制备也是纸色层法有关原理的推广应用,是从纸上斑点反应发展起来的,pH 试纸就是其中重要的一种。

借助滤纸的毛细效应,以适当的溶剂为展开剂通过滤纸中心的微量试样,将试样中的目标成分选择性地分离出来,并经环炉的热阻挡作用而浓集在环圈上,然后用适当显色剂显色的技术称为环炉法。这是一种微量分析装置,在生物材料分析中适于检测试样量少的体液如泪液及经浓缩后的液汁中的痕量成分。

2. 柱色谱法

指常压下使用的开式柱色谱，操作简便，且柱易于制备，通常是将洁净的玻璃管或滴定管匀浆装上合适的吸附剂(填料)而成。柱色谱主要依据填料的物理化学性质分为吸附色谱(包括螯合色谱)、分配色谱(包括反相色层)以及离子交换色谱。

(1)吸附色谱柱。除前面提到的静态吸附法中的络合吸附剂均可装柱以及专门的化学改性螯合树脂柱以外，还可用某些特殊方法制备。例如，一种固体螯合剂如 2-巯基苯并噻唑可溶于萘中，常用以富集天然水中的痕量铜，方法快速而选择。制粒方法是：取 3g 螯合剂和萘 20g(或按其它适当比例)混合，溶于 100mL 丙酮中，在 50℃下充分搅拌，冷却后萘和螯合剂均匀沉淀，抽滤后干燥即得由萘稀释的螯合剂熔体，按常法将此固态物研碎装柱。各种螯合树脂填料除固有的螯合基团与特有的金属离子作用外，又因基体骨架结构的空间阻碍作用而提高其选择性，加上柱的动态分离功能，因而在分离富集和干扰消除上功效显著。例如，双硫腙或 8-羟基喹啉的重氮化纤维素偶联螯合树脂柱对 Cu, Hg, Au 的富集倍数分别为 42、2200 和 27000，可从 10～20L 海水试样中将这些金属成分提取出并且分离得纯品，而海水中其它杂质多不被吸附。柱可用盐酸-氯化铵液再生。

(2)分配色谱柱。指液-液分配，也就是在固相填料上吸附一层有机溶剂，构成固定相。这种被吸附的有机溶剂与水不混溶，因而流动相中的待分离成分在有机溶剂与水之间进行分配。当固定相上的有机溶剂(或固定相本身)的极性比流动相的极性大时，叫正相；当被吸附的液体的极性比流动相的极性小时，叫反相。在生物材料痕量分析中常用水溶液作流动相，极性大，故多用反相分配色谱。反相分配色层中常用的载体有聚四氟乙烯、聚苯乙烯-二乙烯基苯共聚物，聚乙烯以及聚氨酯泡塑等的粉末。其基本要求是足够牢固地吸附相应的萃取剂。如将聚四氟乙烯粉浸泡于磷酸三丁酯中；聚氨酯泡沫塑料切成正方块或圆柱体，可吸附三倍重量的磷酸三丁酯，制作方便，吸附容量大。C_{18}键合反相柱特别适合于分离核甙和基质。例如，1mL 血清通过反相柱，继用 1mL 0.02mol/L 磷酸盐缓冲液(pH 5.6)淋洗，可从柱上洗下蛋白质；保留的核甙和其它化合物，可用 60% 甲醇洗脱。反相柱主要吸附有机物，但也可以吸附已缔合的无机离子，从而使之与未缔合的阴、阳离子分开，例如可用溴化四丁铵与 TcO_4^- 或 ReO_4^- 缔合使后者与无关成分分离，以测定鼠的体液(血、尿)中的放射性药物。

(3)离子交换树脂柱。是分离离子型物质的重要手段，其固定相离子交换剂有无机(如泡沸石、磷酸钛、磷酸锆)和有机树脂两大类，后者应用最广。离子交换树脂用于干扰消除、分离及预富集有某些独特优点，例如可分离碱金属阳离子及 NO_3^-、Cl^- 等，还有其它多方面应用。用阴离子交换树脂吸附靛酚可测废水，特别是尿中的氨。离子交换树脂在区分不同物种，尤其是同一元素的阴、阳离子形态的分离上很有用。例如，用阳或阴离子交换树脂可使 Cr^{3+} 和 CrO_4^{2-}(或 $Cr_2O_7^{2-}$)、Mn^{2+} 和 MnO_4^- 分开。用弱酸型阳离子交换树脂能从中性或微碱性溶液中高选择性地吸附无机汞而不吸附有机汞。

(五)电化学法

干扰消除和分离富集中常用电沉积法、渗析法和汞齐法。

1. 电沉积法

此法通常是指用圆盘、箔、管或丝作电极进行电解，是一种经典方法。常用的电极有铂、汞、石墨和其它金属电极。对它们的共同要求是：在分离条件下呈化学惰性，即本身不参与电沉积的化学反应，不溶于电解质溶液，能制成相当的纯品等。在选择电极时，应考虑所用测定方法的特殊需要、待测成分的性质和浓度，如 X 射线荧光法宜用镀有某种金属的薄碟或镀箔的圆盘；而原子吸收或原子发射光谱法则须用能够加热解吸的材料，如用石墨管作阳极，即可直接用于无焰原子吸收法。目标成分的性质决定了选用的电极和电位，其浓度则决定了电解所需的时间。例如，当待测成分浓度很低时，电解时间常需延长(有的要 50h)，因而玷污及其它问题随之增加。在生物材料分析中，常用恒电位电解、恒电流电解和内电解等方法，都是将试样消化后作为盐溶液处理。

2. 渗析法

渗析是溶质通过某种膜的选择性扩散过程。如果外加电场使离子电泳通过渗析膜，则可以加快低分子量离子溶质的渗析速度。这种以电泳迁移通过膜的渗析过程称为电渗析。渗析的主要部件是膜。离子渗透膜是一种优先通过某些离子物种的膜或薄片，可以在电位作用下，也可以在浓差或压力梯度的作用下实现传质。渗析法在生物材料痕量分析中有特殊应用。例如，分析牛奶中的 Cl^- 时，如用离子选择性电极检测-流动注射法，则试样中的苦味酸根、柠檬酸根，特别是酪朊干扰。后者在电极表面形成不溶的有机物膜，引起阻塞，使用澄清剂也不能消除这一影响，但用渗析法就能解决问题。对于淀粉水解产物和乳清的脱灰以及从咸水中脱盐制成饮用水、乳制品

和柠檬汁的浓缩，电渗析法均很有效。

3．汞齐法

汞齐是指某些金属溶于汞或与汞形成金属化合物。利用汞齐的形成可进行痕量元素的分离。能形成汞齐的金属主要有(括号中的数字为溶解度，原子百分数)：铟(68.3)、铊(42.6)、碱金属(9.5)、锌(6.4)、锡(1.3)、铅(1.2)、铋(1.2)、铜(9×10^{-3})、钯(5.1×10^{-3})、锑(5×10^{-4})、锗(2×10^{-4})、铁(5.4×10^{-6})、钴(3.4×10^{-6})、铬(1.6×10^{-6})等。除富集外，汞齐还原可消除某些氧化剂或其它成分的干扰。有静态还原和柱还原两种办法。静态还原就是将汞齐置于溶液中，与待还原组分一起摇荡，然后滗出溶液进行后续处理。例如，将镉汞齐还原 NO_3^- 或 NO_2^-、硝基苯还原成苯胺。柱还原是用汞齐制成还原器作动态还原。例如，某些有机物如硝基化合物用镉汞齐还原器处理，选择性甚好。

(六)萃取

和其它分离方法如共沉淀、薄层和柱色谱法相比，萃取法的优点是快速。该法的问题是：萃取目标成分时，试样的基体和某些严重干扰的成分也可能发生共萃；有机溶剂本身也可能是一种干扰源。

1．几种萃取体系

在生物材料分析中，可按萃取对象分为有机物、一般无机物、螯合物和多组分络合物而确定萃取体系。

(1)有机物。水体中有机物的萃取如海水中的油、尿及废水中的多环芳烃、体液或农田水以及作物汁中的农药的提取，一般选用非极性溶剂如苯、四氯化碳，也可用三氯甲烷这类弱极性溶剂。例如，测定海水及农田水中的油时，第一步须将油萃取出来，针对不同的测定方法，所用的溶剂不同：红外线法用四氯化碳；重量法用低沸点的乙醚或二氯甲烷；比浊法用石油醚。环境废水分析中，常把某类有机溶剂的提取物作为总有机物含量的标度。

(2)一般无机物。如电中性物即非离子性的共价物如氯、溴、碘等单质和氯化汞、四氧化锇等，均易溶于非极性和弱极性溶剂中。如自来水中的氯(单质)，可用三氯甲烷、四氯化碳等萃取除去。单质碘易溶于溴乙烷。汞、砷、锑、锗的卤化物，可从浓盐酸介质中定量萃入非极性溶剂如苯中。另一些强电解质如二价金属和三价金属的卤化物以及 Co, Eu, Mo(Ⅳ)等的硫氰酸盐，均可用含氧的溶剂如醇、酯、醚、酮萃取。酸如盐酸、硝酸、高氯酸特别是一些络阴离子酸，均可被含氧的溶剂萃取，如氯化铁酸($HFeCl_4$)从浓盐酸介质中被醚萃取。同多酸和杂多酸如硅钼酸、磷钼酸和钼锑磷酸的还原物的萃取，多用异戊醇、乙酸丁酯为溶剂。

(3)螯合物。不含亲水基团的有机试剂常与金属离子生成难溶于水而易溶于有机溶剂的螯合物，主要有含氧、氮、硫配位原子的体系。含氧配原子的试剂如 β-二酮类的乙酰丙酮、噻吩甲酰三氟丙酮是铁、铝、铬(Ⅲ)的良好螯合剂，常用苯或苯与异戊醇的混合溶剂萃取。含氮配原子的乙二胺与铜、锌、镉等形成配合物，可被醇、酮类溶剂萃取。含硫配原子的试剂主要有二乙基二硫代氨基甲酸和双硫腙及其衍生物，这是一类与过渡金属作用的重要萃取体系，常用的溶剂是四氯化碳、三氯甲烷、甲基异丁酮等。

(4)多组分络合物。这是在萃取中常见的一般离子缔合和混配络合物体系，包括表面活性络合物体系。前者为一大的正或负离子与另一大小合适的反离子结合，形成电中性的缔合物，多溶于含氧有机溶剂；后者指中心离子和两个不同的配位体形成的络合物，当两种配位体都不含亲水基团时，就可被溶剂萃取。例如，锶可以四苯硼酸盐离子对形式萃取入硝基苯或氧化三辛膦的己烷溶液中以与铯、钾分离，铅与 5-BrPADAP 及己酸盐形成红色混配络合物，用三氯甲烷萃取，与铀等杂质分离。

(5)协同萃取体系。也是一种多组分萃取体系。在一常规萃取体系中另加一种萃取剂，可显著增加萃取率而不仅是该两萃取剂萃取功能的简单加和。这种协同萃取最初是在用噻吩甲酰三氟丙酮萃取镧系元素时加入少量磷酸三丁酯，萃取率提高 2～3 个数量级；后来发现萃取钪时，亦有类似现象。随着稀土元素在农业中应用的展开，协同萃取体系在生物材料分析中的重要性也与日俱增。协同萃取扩大和改善了干扰消除和分离的范围及条件。

2．某些新技术

与萃取有密切关系的新技术日有提出，主要包括第三相的出现及应用、液体离子交换剂的开发和泡沫浮选等。

(1)第三相。指在萃取过程中出现第二有机相的现象。通常该相体积较小，可富集某些成分，因而利于分离。例如，用氯化甲基三辛基铵的己烷溶液自水相中萃取螯合物 Cr(Ⅲ)-EDTA 时，就形成第三相。该相位于上层己烷溶液与下层水相之间，呈紫色，富集了 98% 的铬。如用双-(安替匹林基)甲烷或其同系物萃取，也易形成第三

相。第三相的形成与该相中萃取剂的极性、比重有关。

(2)液态离子交换剂。指分子量足够大但非聚合物的酸和碱。前者有阳离子交换树脂的功能团,常用的是磷酸双-(2-乙己基)酯,将其浸渍硅胶,则吸附铈(Ⅳ)而与镧系三价离子分离;后者的功能团与阴离子交换树脂相似,常用的是长链仲胺如 N-十二碳烯基(三烷基代甲基)胺(Amberlite LA-1),其15%的庚烷溶液可从富含钙的溶液中萃取铅,由于钙干扰许多测定铅的方法,故这一分离甚为重要。这些液态离子交换剂均难溶于水,通常本身是液体或易溶于有机溶剂,是生物材料分析中的一类重要萃取剂,其作用机制不限于离子交换,选择性甚佳。

(3)泡沫浮选[39]。这是借用于选矿的一种分离技术。在水溶液中,当存在少量表面吸附物时通入气泡,则可实现痕量成分的浮选。例如,在阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠存在下,通入空气2~5min即可富集海水中痕量钼、铀,从而消除大量盐对它们测定的干扰。又如,在大量(0.5~3g)钙、镁、锌共存下,于数百毫升溶液中,加入各种季铵盐型阳离子表面活性剂,使与铁(Ⅲ)、钴、铜的草酸、硫代硫酸根阴离子络合物缔合,通入氮气浮选,可分离自来水、各种地表水、尿液中10^{-9}级的上述痕量成分。

(4)液固萃取。指室温为固态而在较高温时为液态的萃取体系。例如,二甲基乙二肟和萘的混合物可在90℃于不同pH下萃取钯(pH值1.5~2.5)、镍(pH值5.5~9.5),从而使之分离。冷却熔块另行溶于三氯甲烷,螯合物稳定,选择性好。8-羟基喹啉单独或与其它熔剂联用,可分离富集铬(Ⅲ)、铜、铝、铋等。用苯酰苯可自pH5介质中萃取铜或镉的PAN螯合物,也是先加热熔融而后冷却分层。这类体系中有机相的熔融温度应在室温以上和100℃以下,常用的固态熔剂有(熔点,℃):萘(80.2)、联苯(70.5)、8-羟基喹啉(76)等。本法操作简便,加热熔融并萃取后,冷至室温,两相即定量分离;滗去水相,洗涤后,将有机相溶于合适溶液,即可进行后续测定。

(5)固液提取。在生物材料及有关分析中常用,即用液体选择性地提取某种固体中的一定组分,可视为沉淀的逆过程,是消除某种干扰特别是基体干扰或提取特定活性成分的好办法。所用的溶剂包括水、酸、碱、有机溶剂及各种混合溶剂。为了充分溶出所需组分,要求目标成分与基体在同一溶剂中的溶解度差异大、试样粒度小,必要时用超声波、电磁波等辅助助溶。例如提取天然植物药中的有效成分常用不同极性的有机溶剂及不同酸、碱度的水溶液逐级提取;合金的物相分析、土壤中的有关痕量成分形态分析,均选用合适的溶剂体系在不同条件下提取。

(6)液膜分离。这是一种在萃取基础上新发展的分离技术。所谓液膜就是悬浮在液体中的很薄一层乳液微珠,它由溶剂、表面活性剂和添加剂组成。制备液膜时系将表面活性剂、添加剂及溶剂和含捕集剂(内相试剂)的水溶液高速搅拌,制成一个油包水的乳状液即得。乳化的试剂滴直径为10^{-3}~10^{-2}mm,它们组成直径1~2mm的微珠,然后再把这种乳状液加到低速搅拌的料液(含待分离组分的试液,又称连续相)中,并使之均匀分散。此时,欲分离的组分发生选择性渗透,有效地富集于内水相中,然后静置使有机膜相(乳液)和外水相(料液)分离。通常用的液膜表面活性剂是Span 80(油酸单失水山梨醇酯);液膜中的溶剂大都采用S 100 N(中性油)和Isopar M(异链烷烃);添加剂是用来使液膜稳定且易于破乳的试剂如聚丁二烯等;捕集剂也就是与待分离成分作用的萃取剂或络合剂如冠醚(与碱金属离子作用)、磷酸三丁酯(与铀、铬作用)等。目前,液膜分离技术可除去工业废水中的阳、阴离子如Cu^{2+},Ag^{+},NH_4^{+}和NO_3^{-},CN^{-},S^{2-}等,又如,用NaOH液为内相试剂、中性油为膜相去酚的效果很好。在生物材料分析中,液膜分离技术的富集和去干扰功能的研究尚待展开。

四、均相分离——隐蔽

这是生物材料痕量分析中常用的消除干扰的有效手段。它是指在分析测试系统中加入某种试剂阻止某些化学反应进行的现象,其特点是未从该系统中除去任何成分,并且不形成新相,但在实际上起了分去某种成分的作用,故称为均相分离[37,38]。在实际工作中重要的是选择隐蔽剂。

(一)隐蔽剂的选择

隐蔽反应除必须使干扰成分浓度降到对主反应的影响可以忽略的程度外,还需要满足其它很多要求,如通常的隐蔽产物应可溶于水,最好无色(在直接水相比色法中),无其它副反应,不妨碍待测成分的测定,毒性、化学稳定性均符合实用等。某些常用隐蔽剂的反应性能如表3-2-2[38,40]。表中试剂一行括号内的数字为相应酸碱的p*K*值,英文字母为试剂的缩写,通用于本书。

(二)某些痕量成分的隐蔽[1,37,41,42]

某些阳离子、阴离子和电中性分子的常用隐蔽剂分别示于表3-2-3和表3-2-4[43]。

表 3-2-2 某些常用隐蔽剂的反应性能

隐蔽剂	反应条件	被隐蔽成分	备注
F^-(3.2)	HF(浓)	B, Si, Nb, Ta	浓氢氟酸易挥发
	pH 值 2～13	Be, Al, Fe, Sn, Th, Zr	络合物较稳定
		Ca, Mg, Sr, Ba, Re, Y, Sc, Sb(Ⅲ), Ti, Ce	络合物较不稳定
CN^-(9.4)	pH 值>1	Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn(Ⅱ), Ni, Pd, Pt(Ⅱ), Tl, Zn	pH 值 9 以下氢氰酸释出;加热氰化物溶液,诸络合物易分解
I^-	pH 值<8, 抗坏血酸共存	Ag, Hg, Cd, Cu, Pb	络合作用或生成沉淀
		Au, Bi, Pd, Pt, Se, NO_2^-, Ce(Ⅳ), Cr(Ⅵ)	络合作用或还原作用
SCN^-(−0.85)	中性介质或稀硝酸	Ag, Hg, Cu, Pb, Cd, Co	沉淀作用
SCN^-(−0.85)	中性介质或稀硝酸	Fe, Pd, Zn, Mo, Bi, Au, In, Ir, Ni, Os, Pt, V	综合作用和沉淀作用(本试剂在强酸中不稳定)
$S_2O_3^{2-}$(0.3, 1.7)	pH 值 4～8	Cu, Ag, Hg, Pb, Bi, Cd, Co, Pd, Sb, Fe, Au, Cr, As	还原及络合作用;试剂在强碱介质及强酸中均不稳定
NH_3(9.2)	pH 值 8～10 或浓氨水	Cu, Ni, Co, Pd, Au, Ag, Cd, Zn, Pt	与氯化铵及硝酸铵同用
H_2O_2(11.7, 25)	pH 值 1.5～3	Co, Pd, Zr, Nb, Ta, Ti, V, Mo, W, U	络合作用
	pH 值 2	Fe(Ⅲ), Cr(Ⅵ), IO_3^-	还原作用
$(NaPO_3)_{3,6}$, $P_2O_7^{4-}$, PO_4^{3-}	pH 值 3～6	Ag, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Ni, Pb, Zn, Al, Fe, Ce, Cr(Ⅲ), Ti, Th, Zr, V, Mo, W	聚磷酸盐在强酸中分解,最后转化成正磷酸盐
硫脲(SC)	pH 值 1～6	Ag, Au, Cu, Hg, Pd, Fe, Bi, In, Pt, Os, Ir, Rh, Ru, Tl	在碱性介质中试剂易分解;在酸中起还原作用;通常是先还原后络合
氨基硫脲(TSC)	pH 值 2～6	Ag, Cu, Hg, Au, Pt 系金属	试剂在碱液中分解
草酸(0.2, 4.1)(OX 或 $C_2O_4^{2-}$)	pH 值 4～9	Ca, Mg, Cd, Co, Zn, Fe, Al, Cr, In, La, Sn, V, Wo, W	络合作用;稀土及一部分碱土金属呈草酸盐沉淀
	酸性	MnO_4^-	还原作用
丙二酸盐	pH 值 4～6	Cd, Co, Ni, Al, Fe, Zr	
乳酸盐	pH 值 5～5.5	Sb(Ⅲ), Sn, Ti	
柠檬酸盐(1.6, 21.1, 26.5, 29.5)(Cit)	pH 值 7.5～10 或强碱性	Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Co, Cu, Mn(Ⅱ), Ni, Pb, Pd, Zn, Al, Sc, Ga, Sn, Ti, Th, Zr, Nb, Ta, As, Sb, Mo, W	为一碱性介质中的普适隐蔽剂,稳定常数不大,以对 Mg, Mo 效果最佳
酒石酸盐(4.1, 7.0)(tar)	pH 值 7.5～10 或强碱性	Ca, Mg, Sr, Ba, Cd, Co, Cu, Pb, Zn, Al, Fe, La, Sc, Ti, Sb(Ⅲ), Sn, Zr, W, U	性质与柠檬酸盐相似,对 Ca 的效果较好
抗坏血酸(4.1, 11.3)	pH 值 4～6	Cu, Hg, Fe, Ti, Tl	络合作用;对 Cu, Ti 的作用尤为强烈
	pH 值 1～4	V, Ce, Te, Cr, Mo, W	还原作用;试剂在碱性介质中不稳定

隐蔽剂	反应条件	被隐蔽成分	备　注
乙酰丙酮(HAA)	pH值1.5～10	Co, Hg, Cu, Be, Pb, Mn, Zn, Fe, Al, Ga, In, Sn, Ti, Zr, Th, U	络合作用
三乙醇胺(TEA)	pH值9～12或强碱性介质	Mg, Hg, Co, Pb, Pd, Zn, Al, Mn, Fe, Cr, In, Bi, Sn, Ti, Th, Zr	对三价离子的络合作用尤为强烈
三氨基三乙胺(tren)	碱性介质	Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Zn	络合作用
丁二肟	中性或氨性介质	Co, Ni, Ca, Pd, Fe(Ⅱ), Pt(Ⅱ)	络合作用
1, 10-二氮杂菲(phen)	pH值2～9	Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn(Ⅱ), Ni, Zn, V(Ⅳ), Pt系金属	酸度太高时Fe(Ⅱ), Ni, Cd, Zn, Cu络合物易分解
磺基水杨酸(SSA)	pH值2～3	Be, Ni, Mn(Ⅱ), Co, Cu, Fe(Ⅱ), Zn, Al, Ce(Ⅲ), Bi, Ga, Re, Ti, Zr, U	络合作用
N, N-二羟乙基甘氨酸(DHG)	pH值8～10或氨性介质	Mg, Ca, Sr, Ba, Hg, Cd, Co, Mn, Ni, Pd, Pb, Zn, Fe(Ⅲ), Bi, Cr(Ⅲ), Tl, Th, Ti, Zr	络合作用
EDTA及其类似物	pH值8～12	除碱金属外的大多数金属	对Ag, Tl, Hg, Be隐蔽能力小
二巯基丙醇(DMP, BAL)或二巯基丙烷磺酸钠(DMPSA)	pH值8～10	Hg, Cd, Co, Pb, Cu, Zn, Fe, As, Sb, Al, Sn, Ga, In	络合作用，二巯基丙醇系砷的解毒剂
氨荒乙酸(TCA)	pH值2～6	Cd, Co, Cu, Ni, Hg, Pb, Fe, Zn	锌的络合物可被EDTA置换
巯基乙酸(3.4, 10.2)(TGA)	pH值5～6	Ag, Hg, Co, Cd, Cu, Ni, Pd, Pb, Zn, Bi, In, Fe, Sb, Tl, Re, Sn, V, Mo, U	络合作用

表 3-2-3　阳离子的隐蔽剂

Ag	NH_3, CN^-, I^-, Br^-, Cl^-, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, SC, TGA, DDTC, BHEDTC, TSC, Cit, DMP	Mo	羧酸盐, HAA, 试钛灵, APCA, F^-, BHG, 三聚磷酸盐, $P_2O_7^{4-}$, H_2O_2, SCN^-, 甘露醇
Al	F^-, BF_4^-, 羧酸盐, 葡萄糖酸盐, 甘露醇, 水杨酸盐, SSA, 试钛灵, EDTA, TEA, HAA, BAL, OH^-, 8-羟基喹啉	Nb	羧酸盐, 试钛灵, F^-, OH^-, H_2O_2
		Nd	EDTA
Au	NH_3, CN^-, I^-, Br^-, Cl^-, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, SC, BHEDTC, TSC, Cit, DMP, 用二氧化硫还原	Ni	羧酸盐, APCA, SSA, BHG, 甘氨酸, ADA, 吡啶羧酸, F^-, CN^-, SCN^-, DDTC, BCMDTC, BHEDTC, 乙基黄原酸钾, DMPSA, 巯萘剂, TGA, DMSA, DMPA, NH_3, 多元胺, DMG, 三聚磷酸盐
Ba	APCA, BHG, 羧酸盐, F^-, SO_4^{2-}	Np	F^-
Be	羧酸盐, EDTA, 试钛灵, SSA, HAA, F^-	Os	CN^-, SCN^-, SC
Bi	I^-, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, DDTC, TGA, DMPSA, DMP, BHEDTC, MPA, MSA, DMSA, DTCA, 巯基丙氨酸, 双硫腙, 巯萘剂, SC, 羧酸盐, APCA, 试钛灵, SSA, TEA, BHG, Cl^-, F^-, OH^-, 三聚磷酸盐, 抗坏血酸	Pa	H_2O_2
		Pb	羧酸盐, 试钛灵, APCA, TEA, BHG, OH^-, F^-, Cl^-, I^-, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, DTCA, TGA, DMP, 乙基黄原酸钾, DMPSA, 巯萘剂, DMSA, DMPA, MPA, DDTC, BCMDTC, BHEDTC, PO_4^{3-}, 三聚磷酸盐, 氯化四苯钾
Ca	APCA, BHG, 羧酸盐, F^-, BF_4^-, 多聚磷酸盐		
Cd	I^-, CN^-, $S_2O_3^{2-}$, SCN^-, DDTC, BHEDTC, DMP, DMPSA, 巯基丙胺酸, 巯萘剂, DTCA, MPA, DMSA, DMPA, TGA, BCMDTC, 双硫腙, 羧酸盐, 甘氨酸, BHG, APCA, Pb-EGTA, NH_3, 四亚乙基五胺, phen	Pd	CN^-, SCN^-, I^-, NO_2^-, SO_3^{2-}, 羧酸盐, APCA, TEA, BHG, HAA, SC, NH_3

续表

Ce	F^-, PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$, 羧酸盐, BHG, APCA, 试钛灵
Co	CN^-, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, , F^-, NO_2^-, 羧酸盐, 甘氨酸, 试钛灵, BHG, TEA, APCA, TGA, DDTC, DMPA, BHEDTC, DMSA, MPA, DMP, DTCA, DMPSA, NH_3, 多元胺, phen, DMG
Cr	羧酸盐, 试钛灵, SSA, BHG, APCA, TEA, F^-, $P_2O_7^{4-}$, PO_4^{3-}, 三聚磷酸盐, SO_4^{2-}, NaOH + H_2O_2, 抗坏血酸
Cu	NH_3, 多元胺, phen, 羧酸盐, 试钛灵, 甘氨酸, BHG, 吡啶羧酸, ADA, APCA, S_2^-, TGA, BAES, DDTC, DMSA, DMPA, MPA, 巯萘剂, DTCA, BCMDTC, BHEDTC, DMP, TSC, 硫代卡巴肼, 巯基丙氨酸, CN^-, SC, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} + SCN^-, I^-, 抗坏血酸 + I^-, N_2H_4, NH_2OH, NO_2^-
Fe	羧酸盐, APCA, TEA, 丙三醇, HAA 钛灵, SSA, BHG, OH^-, F^-, PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$, S^{2-}, S_2O_3, DMP, DMSA, DMPSA, MSA, MPA, BHEDTC, TGA, CN^-, phen, 2,2′-联吡啶
Ga	羧酸盐, SSA, APCA, OH^-, Cl^-, DMPSA
Ge	羧酸盐, F^-
Hf	羧酸盐, APCA, SSA, TEA, BHG, PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$, F^-, SO_4^{2-}, H_2O_2
Hg	CN^-, Cl^-, I^-, $S_2O_3^{2-}$, 羧酸盐, APCA, TEA, BHG, TGA, DMP, 巯萘剂, 乙基黄原酸盐, 巯基丙氨酸, DMPSA, SC, DDTC, BHEDTC, CMMSA, MPA, DTCA, DMSA, TSC, 多元胺
In	tax, EDTA, TEA, F^-, Cl^-, SCN^-, TGA, SC, DMPSA
Ir	CN^-, SCN^-, 羧酸盐, SC
La	羧酸盐, APCA, 试钛灵, F^-
Mg	羧酸盐, 试钛灵, 乙二醇, TEA, BHG, APSA, OH^-, F^-, BF_4^-, PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$, 六聚磷酸盐
Mn	羧酸盐, 试钛灵, SSA, TEA, BHG, F^-, $P_2O_7^{4-}$, 三聚磷酸盐, CN^-, DMP, N_2H_4
Pu	氨基磺酸
稀土 (Re)	羧酸盐, APCA, F^-
Re	氧化成 ReO_4^-
Rh	羧酸盐, SC
Ru	CN^-, SC
Sb	羧酸盐, TEA, F^-, Cl^-, I^-, OH^-, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, DMP, DMPSA
Sc	F^-, tar, APCA
Se	F^-, I^-, S^{2-}, SO_3^{2-}, 羧酸盐, 还原剂
Sn	羧酸盐, EDTA, TEA, F^-, Cl^-, I^-, OH^-, PO_4^{3-}, TGA, DMP, DMPSA, Br_2
Sr	APCA, BHG, 羧酸盐, F^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}
Ta	羧酸盐, EDTA, F^-, OH^-, H_2O_2
Te	羧酸盐, F^-, I^-, S^{2-}, SO_3^{2-}
Th	羧酸盐, SSA, TEA, BHG, APCA, F^-, SO_4^{2-}, 4-磺基苯胂酸, 试钛灵, HAA
Ti	羧酸盐, 葡萄糖酸盐, 甘露醇, SSA, TEA, BHG, APCA, EDTA + H_2O_2, 试钛灵, 抗坏血酸, 试铁灵, OH^-, SO_4^{2-}, F^-, H_2O_2, PO_4^{3-}, 三聚磷酸盐
Tl	羧酸盐, TEA, BHG, APCA, DTCA, BHEDTC, DMPSA, TGA, Cl^-, CN^-, $NH_2OH \cdot HCl$
U	$(NH_4)_2CO_3$, 羧酸盐, HAA, SSA, EDTA, F^-, H_2O_2, PO_4^{3-}
W	羧酸盐, TEA, 试钛灵, 甘露醇, APCA, F^-, PO_4^{3-}, SCN^-, H_2O_2, 三聚磷酸盐
Y	APCA, F^-
Zn	NH_3, 多元胺, phen, 羧酸盐, APCA, 乙二醇, 丙三醇, TEA, 甘氨酸, BHG, CN^-, OH^-, SCN^-, $Fe(CN)_6^{4-}$, DMP, DMPSA, TGA, 三聚磷酸盐
Zr	羧酸盐, 苹果酸盐, 水杨酸盐, SSA, 联苯三酚, 试钛灵, TEA, BHG, APCA, F^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-} + H_2O_2, PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$, OH^-, 巯基丙氨酸

注：表 3-2-3 中各缩写词意义除与表 3-2-2 相同的外，其余为：DDTC, 二乙氨基荒酸盐；BHEDTC, 双-(2-羟乙基)氨基荒酸盐；MPA, β-巯基丙酸；MSA, 巯基琥珀酸；DMSA, 二巯基丁二酸；DMPA, 2, 3-二巯基丙酸；BCMDTC, 双-(羧甲基)-氨基荒酸盐；ADA, 乙酸苯邻甲内酰胺；BAES, 双-(2-氨基)-硫醚；APCA, 多胺羧酸, 包括 CDTA(环己二胺四乙酸), DTPA(二亚乙基三胺五乙酸)、EDTA(乙二胺四乙酸)、EGTA〔双(2-氨基乙氧)乙烷四乙酸〕、HMDTA(六亚甲基二胺四乙酸)、HEDTA(2-羟乙基乙二胺三乙酸)、NTA(氮三乙酸)、PDTA(丙二胺四乙酸)、TTHA(三亚乙基四胺六乙酸)；多元胺指乙二胺(en)、三氨基三乙胺(tren)、四亚乙基五胺(tetren)、五亚乙基六胺(penten)；羧酸盐系脂肪酸盐的总称。

表 3-2-4　阴离子和电中性分子的隐蔽剂

As(Ⅲ,Ⅴ)	S^{2-}, DMP, DMPSA, 羧酸盐
硼酸根	F^-, 多元醇, 羟酸, 果糖
Br^-	Ag^+, Hg(Ⅱ)
Br_2	酚, 磺基水杨酸
BrO_3^-	还原剂如 N_2H_4, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, AsO_2^-
Cit	Ca^{2+}
Cr(Ⅵ)	还原剂如 $NH_2OH·HCl$, N_2H_4, SO_3^{2-}, $S_2O_3^-$, AsO_2^-, Pb^{2+}, Ba^{2+}
Cl^-	Hg(Ⅱ), Sb(Ⅲ), Ag^+
Cl_2	SO_3^{2-}
ClO^-	NH_3
ClO_3^-	$S_2O_3^{2-}$
ClO_4^-	SO_3^{2-}, $NH_2OH·HCl$
CN^-	Hg(Ⅱ), HCHO, 水合氯乙醛, 过渡金属离子
EDTA	Cu^{2+}, 过氧化氢加热(MoO_4^{2-} 催化)
F^-	H_3BO_3, Al^{3+}, Be(Ⅱ), Zr(Ⅳ), Th(Ⅳ), Ti(Ⅳ), Fe(Ⅲ)
$Fe(CN)_6^{3-}$	$NH_2OH·HCl$, N_2H_4, $S_2O_3^{2-}$, AsO_2^-, 抗坏血酸
锗酸	多元醇, 葡萄糖
H_2O_2	V(Ⅴ), Fe(Ⅲ)
I^-	Ag^+, Hg(Ⅱ)
I_2	$S_2O_3^{2-}$
IO_3^-	N_2H_4, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$
IO_4^-	还原剂如 SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, N_2H_4, AsO_2^-, 抗坏血酸
MnO_4^-	还原剂如 $NH_2OH·HCl$, NaN_3, N_2H_4, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, AsO_2^-, $H_2C_2O_4$
MoO_4^{2-}	Cit, $C_2O_4^{2-}$, F^-, H_2O_2, SCN^- + Sn(Ⅱ)
NO_2^-	Co(Ⅱ), 脲, 氨基磺酸, 对氨基苯磺酸
$C_2O_4^{2-}$	MnO_4^-, MoO_4^{2-}, Ca^{2+}
PO_4^{3-}	Fe^{3+}, Al^{3+}, tar
S	CN^-, S^{2-}, SO_3^{2-}, 表面活性剂
S^{2-}	$KMnO_4$ + H_2SO_4, S, 吐温-80, 过渡金属离子
SCN^-	Ag^+, Hg(Ⅱ)
SO_3^{2-}	Hg(Ⅱ), HCHO, $KMnO_4$ + H_2SO_4
$S_2O_3^{2-}$	H^+, MoO_4^{2-} + H_2O_2 + H_2SO_4, I_2
SO_4^{2-}	Ba^{2+}, Pb^{2+}, Cr(Ⅲ)加热, Th(Ⅳ)
Se(Ⅳ,Ⅵ)	S^{2-}, SO_3^{2-}, 二氨基联苯胺
tar	Cu^{2+} + H_2O_2
Te(Ⅳ,Ⅵ)	I^-
VO_3^-	tar
WO_4^{2-}	cit, tar

注:表中缩写词意义与表 3-2-2、表 3-2-3 的相同,多元醇指乙二醇、丙三醇、甘露醇、山梨糖醇等,羟酸指含羟基的羧酸如乳酸、酒石酸等。

(三)解蔽

指解除隐蔽,使受隐蔽的离子或分子恢复其正常反应能力[41],是分离和消除干扰中常用的方法之一,示例见表 3-2-5。

表 3-2-5　某些痕量成分的解蔽

目标成分	隐蔽剂	解蔽剂	应　用
Al^{3+}	F^-	Be(Ⅱ)	F^- 可防止 Al^{3+} 水解,而 BeF_4^{2-} 比 AlF_6^{3-} 更稳定,因而使 Al^{3+} 复出
Ba^{2+}	浓 H_2SO_2	H_2O	$BaSO_4$ 沉淀分离
Cd^{2+}	CN^-	HCHO + H^+	Cu 存在时 Cd 的测定
Cu^{2+}	$S_2O_3^{2-}$	OH^-	痕量 Cu 的测定
Cu^{2+}	硫脲	H_2O_2	痕量 Cu 的测定
Fe^{3+}	抗坏血酸	H_2O_2	改变铁的价态进行痕量价态测定
Hf(Ⅳ)	H_2O_2	Fe^{3+}	痕量铪的分离和测定
Mg^{2+}	EDTA	F^-	Mg, Mn 的分离
Mo(Ⅵ)	F^-	H_3BO_3	Mo, W 的分离
Ni^{2+}	CN^-	Ag^+	Co 中痕量 Ni 的测定
Pd^{2+}	CN^-	HgO	痕量 Pd 的测定
U(Ⅵ)	PO_4^{3-}	Al^{3+}	铀的痕量测定
Zr(Ⅳ)	F^-	Ca^{2+}	痕量锆的检测

参 考 文 献

[1] Rubinson K A, (1987), Chemical Analysis, Little, Brown and Company, Boston.

[2] 卡尔弗特 S, 英格伦 H M 主编, 刘双进等译, (1989), 大气污染控制技术手册, 下册, 海洋出版社.

[3] Abe Y, Kobayashi F, Suzuk N, et al., (1987), *J. Chromatogrаly*, **386**(1), 11.

[4] Nicot G, Lachatre G, (1986), *J. Chromatography, Biomadical Applications*, **381**(2), 115.

[5] 周同惠, (1990), 大学化学, **5**(4), 1.

[6] Vroomen L H M, Berghmans M C J, Van Der Struns T D B, (1986), *J. Chromatography*, **362**(1), 141.

[7] 周天泽, (1992), 分析测试通报, **11**(2), 64.

[8] Fishbein L, (1984), *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **17**(1), 13.

[9] 程介克、刘锦春、江祖成, (1993), 痕量分析, 化学工业出版社.

[10] Bogen D C, (1982), Decomposition and dissolution of samples: Inorganic, in Elving P J, et al., (eds) Treatise on Analytical Chemistry 2nd ed., part 1, Vol. **5**, John-Wiley, New York.

[11] Bock R, (1979), A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry, International Textbook Company, New York, 398.

[12] Schachter M M, Boyer K W. (1980), *Anal. Chem.*, **52**, 360.

[13] Haas H F, Kriwan V, (1984), *Talanta*, **31**(4), 307.

[14] Walnik K A, Fricke F L, Gaston C M, (1984), *Speatrochim, Acta*, **39**B(5)649.

[15] Michodsin K W, Berman S S, (1984), **31**(11)1010.

[16] Hoening M, Deborger R, (1983), *Spectrochim, Acta*, **38**B(5～6), 873.

[17] Wawschinek O, Petek W, Lang J, et al., (1982), *Mikrochim. Acta* **1**, 335.

[18] Dillonet L J, (1981), *Spectrochim. Acta*, **36**B, 3, 25.

[19] 崔明珍, (1982), 光谱学与光谱分析 2, 3～4, 274.

[20] Aziz A, Broekaert J A C, (1981), *Spectrochim. Acta*, **36**B, 3, 251.

[21] Mcanghey J J, Smith N J, (1984), *Anal, Chim. Acta*, **156**, 129.

[22] Wafson C, (1984), *Trends in Anal, Chem.*, **3**, 1, 25.

[23] Basson W D, Bohmer R G, (1972), *Analyst*, **97**, 482.

[24] Tafro M E, (1990), *Spectroscopy*, **5**(3), 14.

[25] Kolr L, (1972), *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **259**, 257.

[26] Rowan C A, Zajicekand O T, Calabrese E J, (1982), *Anal. Chem.*, **54**, 149.

[27] Borman S A, (1988), *Anal. Chem.*, **60**, 715.

[28] 邹明强、王大宁、谢淑娟等, (1990), 痕量分析, **6**(1～2), 82.

[29] Kateman G, Pijers F W, (1981), *Quality Control in Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 3.

[30] 中国环境监测总站编, (1984), 环境水质监测质量保证手册》, 化学工业出版社.

[31] 华彦文、周天泽, (1982), 环境化学, **1**(3), 186.

[32] 环境标准参考物质科研协作组编, (1986), 环境标准参考物质的制备、分析和定值, 科学出版社.

[33] 慈云祥、周天泽, (1986), 分析化学中的配位化合物, 北京大学出版社.

[34] Minczewski J, Chwastowska J, Dybczyriski R, (1982), Separafion and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis, Halsfed Press, a division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 6.

[35] Bachmann K, (1981), *CRC Crit. Rev, Aual, Chem.*, **12**(1), 1.

[36] Giddings J C, (1982), Separation Techniques, Principles of Chemical Separation, in Elving P J, et al., (eds), Treatise on Analytical Chemistry, 2nd ed., part 1, Vol. 5, John-Wiley, New York.

[37] 王应玮、梁树权编著, (1988), 分析化学中的分离方法, 科学出版社.

[38] 周天泽, (1996), 分析化学测试中的干扰消除, 首都师范大学出版社.

[39] 梁树权、马会民, (1991), 分析测试通报, **10**(6), 1.

[40] 周天泽, (1982), 环境化学, **1**(2), 102.

[41] Perrin D D, (1979), Masking and Demasking in Analytical Chemistry, in Elving J, et al., (eds), Treatise on Analytical Chemistry, 2nd ed., part 1, Vol. 2, John-Wiley, New York.

[42] Perrin D D, (1975), *CRC Crit, Rev. Anal. Chem.*, **5**(1), 85.

[43] 周天泽, (1994), 化工百科全书, 第 7 卷, 化学工业出版社.

第四章　生物样品中痕量元素的测定

第一节　概　　述

人体的正常发育和健康与体内的微量元素的含量及其正常代谢有着密切的关系。微量元素在生物体内的生物学作用多种多样，取决于元素本身的理化性质、存在的形态及其在机体作用部位的浓度。如在各种酶中起催化作用、形成具有特殊功能的金属蛋白，以激素或维生素的必需成分或辅助因子发挥作用等[1]。测定生物组织、体液、不同器官中的有关微量元素的含量、存在形式和分布，不仅可为疾病的正确诊断和监测、病理研究提供重要信息，而且也为通过食物、营养保健、医疗等适时控制和调节体内有关微量元素的含量、预防疾病提供重要的依据。因此，生物样品中痕量元素的测定在生命科学中有着重要的意义。

生物样品中某些无机元素含量很低，为 μg/g 级甚至更低，在生命科学和医学中，将其称为微量元素。而在分析化学中，将试样中含量≤μg/g 的元素称为痕量元素。就实际的生物样品分析而言，因受到各种因素的限制，取样量很少，为毫克和毫升级，或者更少，为 10^{-1}mg 和微升级，属微量分析范围，故生物样品中微量元素分析多数情况是在微量样品中检测痕量元素，实属微样痕量分析。在过去的文献中，有些作者使用“微量元素”一词，另一些作者又使用“痕量元素”一词，在两词使用上区别常常并不严格。在本书中，约定俗成，在论及元素的生物化学效应和功能时，遵从生物化学家的习惯用法，使用‘微量元素’一词；当讨论生物样品中元素测定时，遵从分析化学家的习惯用法，使用‘痕量元素’一词。

在本章中所论及的生物样品中痕量元素测定，包括生命微量元素中的副族或过渡元素钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌和钼，主族元素硅、锡、硒、氟和碘，潜在的有益元素锂、锶、硼、铝、锗、砷和稀土等，以及与生物有密切关系的常见有害环境元素镉、汞、铅、铀、钍和氡等放射性元素。生物样品中痕量元素测定，所检测的绝对量非常小，因此在选择测定方法时，方法的检出限和灵敏度显得非常重要。此外，也象通常的痕量元素测定那样，还要考虑测定方法的准确度、特效性或选择性、抗干扰能力，最好具有多元素同时检测的能力。目前已经开发出许多痕量元素的测定方法，电感耦合等离子体原子发射光谱、电感耦合等离子体质谱、各种激发源所产生的 X 荧光光谱如激光诱导原子荧光光谱、X 射线激发荧光光谱、质子激发荧光光谱、中子活化分析等均具有很好的检出限和多元素同时检测的能力。石墨炉原子吸收光谱具有很高的绝对灵敏度，是测定痕量元素最有效的方法之一。高灵敏的分光光度法、催化动力学光度法、分子发光法等光学分析法，催化极谱法、阳极溶出伏安法等电化学方法也都广泛用于痕量元素的测定，其中一些方法具有多元素同时检测的能力。离子色谱、高效毛细管电泳是高灵敏检测阴离子的技术。色谱、流动注射和不同检测方法相结合的各种联用技术正在迅速发展之中，它们将为形态分析提供有效的手段。原位检测技术（如各种微探针和生物传感技术）可以对体内微量元素进行原位监测，直接获得微量元素在体内生物活性的信息，目前这方面的文献资料非常少，但却是很有发展前途的一个领域。从原则上讲，有效用于其它试样中痕量元素测定的方法，亦可移用于生物样品。当然，在“移植”这些测定方法时，不能‘生搬硬套’，而要根据生物样品的特点适当地加以改变。随着科学技术的发展，各种新技术引入分析测试领域，还将不断地开发出更多、更好的测定生物样品中痕量元素的方法。

第二节　生物样品中痕量元素测定的要求和困难

生物样品中和其它样品中的痕量元素测定有其相同之处，亦有其自身的特点。概括地说，生物样品中的痕量元素测定的要求与困难主要有如下几点：

（1）要求样品有良好的代表性。对于任何生物样品分析，首要的问题是要获得有充分或足够代表性的试样。由于微量元素在生物体内分布的不均匀性，且处于动态平衡过程中，微量元素的含量及其分布会随环境条件而有所变化。如某些微量元素在脑组织各部位的含量不同；人发中微量元素由于新陈代谢，在不同时间含量亦会有差别，也因各人的健康状况而产生变化。特别是从活体采样，使机体产生应激反应，甚至在采样部位出现炎症反应，导致产生许多生化反应，如生物大分子的合成和降解，异常生物分子的出现等，使微量元素在体内的分布发生改

变，如白细胞在炎症时数目增加，使体内 Zn 在各组织中重新分配[2]。在这种情况下，不可能取得具有充分或足够代表性的试样。因此，对样品的代表性要予以特别的重视。否则，所测得的结果不会有什么实用价值。

(2)保持微量元素的原有形态和活性。在通常的条件下，采集到的生物样品有时会或多或少地受到玷污，必需采取适当的方法除去外源玷污。在分析生物样品时，除了分析象血液、唾液、精液等这类样品，可以用合适溶剂简单稀释后直接进行测定外，测定之前通常都要采用湿法消化、干法灰化、低温灰化或酶消化法对样品进行消化以去除基体，并将被测元素转化为可测定的形式。在去除外源玷污、去除基体和富集被测元素的过程中，保证不使样品受到新的污染和造成被测元素的丢失，有时还需要保持微量元素原有形态和活性，这是一个很重要、又是一个相当棘手的高难问题，而要做到这一点是很不容易的。

(3)要求测定方法具有低的检出限和很高的灵敏度。生物样品中微量元素分析多数属微样痕量分析，测定方法必须具有低的检出限和高的灵敏度，否则，不可能检出或者获得准确可靠的定量结果。

(4)不仅要测定痕量元素的总量，而且要分析元素的形态。有些微量元素的生物化学效应和作用机制直接依赖于其在体内存在的形态，只测定痕量元素总量常常难以说明问题的本质。为了准确地了解和深入研究微量元素在生物体内的作用机制，测出样品中各种痕量元素的形态分布是非常必要的。各种联用分析技术、非破坏性分析，特别是活体原位分析与连续监测方法，对于确定生物中微量元素存在的化学形态及其在体内的作用机制，将是十分有效的手段。然而目前这类分析方法非常少，很值得分析工作者今后大力去研究和开发。

(5)要求数据有可比性。由于缺乏生物标样，没有采用公认的标准分析方法和必要的质量控制，现有的不少文献资料往往缺乏可比性。如果测定结果没有可比性，不同试验室与不同人的测定结果之间彼此差别较大，就不可能或难以从中得出科学的结论。因此，在分析生物样品时，应尽量使用标准方法和标样进行全程质量控制，以保证测定结果的准确可靠与可比性。

第三节　生物测定样品的制备

前面已经指出，在分析生物样品时，除了少数样品如血液、唾液、尿液、精液等，有时可以用合适溶剂，如 Triton X-100(异辛基苯氧基聚乙氧基乙醇)、正丁醇、丙醇、酸等简单稀释后直接进行测定。测定某些微量元素，甚至可用酸溶液简单地浸取被测元素，如用三氯乙酸从血清蛋白中浸取铁，用 2mol/LHCl 在 60℃从血浆中浸取锰等。在多数情况下，测定之前通常都需要对样品进行预处理。样品预处理是整个分析过程的关键环节，对生物样品预处理的基本要求是防止样品受到新的污染、被测组分的丢失、化学形态的改变，在有些情况下，还要求保持原有的生物活性。典型的预处理操作是对样品进行消化，常用的方法有湿法消化、干法灰化、低温灰化、酶消化法等，这些方法各有特点。有关各种生物样品的预处理方法的全面论述，请参阅第二章。这里只就常见的几种类型的生物样品，如毛发、血液、尿、软组织及组织液、骨和牙齿等的测定样品制备方法作一简述。至于针对某一具体分析样品的某一特定痕量元素测定的详细处理操作，将在以后几章介绍各元素测定方法时分别予以说明。

一、毛发样品制备

分析发样时，采集颈部距发根 1cm 以上的全发 1～5g，将人发剪至长度约 2～3mm 左右，用 3%～5%的中性洗涤剂溶液在不断搅拌下浸泡 0.5～1h，或在 5%的氨水中于室温浸泡 1h[3]，洗去人发上的外源性污染物和油脂物，再依次用自来水和去离子水清洗多次，除尽洗涤剂或氨水，自然晾干或在烘箱内于 80～100℃烘干。毛发样品的消化方法有：

(1)湿法消化样品。在样品中加入混酸 $HClO_4 + HNO_3$、$H_2SO_4 + HClO_4$、$HNO_3 + HClO_4 + H_2O_2$ 后，放置浸泡两小时，再在电热器上加热溶样，直至溶液变清亮为止。继续加热冒白烟，除去多余的 $HClO_4$，有时加入钼酸铵作催化剂以加速溶样[4]。再用适当浓度 HCl、HNO_3 或其它合适的溶剂溶解消化后的残渣。

(2)干法消化样品。将样品在马福炉中于 200～250℃炭化 2～3h，再在 500～600℃灰化发样 4～7h。用少量适当浓度 HCl 或 HNO_3 溶解消化后留下的残渣，以合适的酸溶液将发样消化液定容到一定体积。

(3)用 25%氢氧化四甲胺(TMAH)或其乙醇溶液溶解发样[5]。

二、血　样　制　备

通常取静脉血(全血或血清)、指血或耳垂血。若分析血清，在血样中不加抗凝剂，在血液凝固后，离心分离得

到血清。用含 0.1% 抗坏血酸的 0.5mol/L HCl 可以沉淀血清中的蛋白。若在血液中加入抗凝剂(如 1% 肝素钠水溶液、柠檬酸或柠檬酸铵等),经离心分离细胞成分后得到血浆。制备血样的方法有:

(1)用适当浓度的细胞溶解液、Triton X-100、一定浓度的酸(HNO_3、HCl)、正丁醇或去离子水稀释后直接测定其中的痕量元素。

(2)用 $HNO_3 + HClO_4$、$HNO_3 + H_2O_2$、$HNO_3 + HClO_4 + H_2SO_4$ 或其它消解液在水浴上或电热器上湿法消化样品,直至溶液变为清亮。

(3)在马福炉中于 500℃ 灰化 4h,用 1mol/L HCl 溶解灰化后的残留物[3]。

三、尿 样 制 备

由于不同时间排出的尿液中溶质量差别较大,需对排出率进行标准化。应用最广的标准化方法是相对密度法、肌酸酐浓度法和一段时间收集法。相对密度法是基于尿中排出的溶质量相同而不考虑溶解溶质的水量是多少。肌酸酐浓度法是基于各人每天排出的尿液中的肌酸酐为一常量,将肌酸酐的量作为一天内尿量是否排放完全的指标。最好取早晨首次排出的尿样进行分析,因各日早晨的尿样在性质上差别较小。杜伟佳分析广州市健康成人的尿锌值时,实验考察了尿样采集方法,作者通过对 20 例正常人上午和下午尿样中锌值的对比后,确定在置信度为 95% 时,两种尿样中锌含量无显著性差异,建议采取一次性尿样作为检验样品[6]。尿液中含有大量的有机胺、蛋白质、尿素等有机物,以及 K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+} 等无机离子,干扰其它微量元素的测定。尿液中的蛋白可用三氯乙酸除去。

通常用 Triton X-100、正丁醇、丙醇或去离子水稀释尿样后进行测定。若用 GFAAS 测定微量元素,有时直接用合适的基体改进剂溶液稀释尿样。

四、软组织分析

将心、肝、肾、肌肉组织样品用水或 Milli-Q 水洗去血液,滤纸吸干水分或在 60℃ 或(105±2)℃ 烘干至恒重。准确称取一定的试样,剪碎,用干法或湿法处理。用干法处理时,将一定量的样品置于石英容器中,在 500～600℃ 灰化,直至样品呈灰白色。再用一定浓度的酸(如 HNO_3、HCl 或 $HClO_4$)加热分解灰化后的残渣,定容到一定体积。

用湿法处理时,将一定量的样品放入聚四氟乙烯坩埚内,用 10mL $HNO_3 + HClO_4$(4+1)混合酸浸泡过夜,然后加热消解,或称取一定的试样置于聚四氟乙烯消化罐中,加入适量的 HNO_3 和 H_2O_2,拧紧罐盖,放入微波炉内进行消解。最后用 HNO_3、HCl 定容到一定体积[7]。牛肝中的 Cd、Cu、Mn 和 Zn 可直接用 1% HNO_3 定量提取。

生物软组织样品也可用 25% 氢氧化四甲胺(TMAH)或其乙醇溶液溶解后进行测定。

五、钙化组织分析

硬组织包括骨、牙齿和指甲等。先用小刀除去样品表面的污物,清洗干净。先进行初碎,冷冻干燥后,在烘箱内在 400℃ 烘至恒重,或在放入马福炉内于 500～550℃ 灼烧 4h,冷却后,再在玛瑙研钵中研成粉末。称取一定量的试料放入石英器皿内,用浓 HNO_3 加热溶解,或将骨样放入聚四氟乙烯容器内,于 80～90℃ 用 HNO_3 加压溶样,用去离子水定容到一定体积[8]。或者用浓 HNO_3 加热溶解经在 500℃ 灰化后的骨样。

骨、牙齿和指甲等试样也可用 25% 氢氧化四甲胺(TMAH)或其乙醇溶液溶解。用火焰原子吸收法测定 Mg、Zn 含量时,需加入镧盐消除钙的干扰。

六、其 它 样 品

测定人乳样品,取一定量(2.000g)的母乳置于石英试管中,加入 2 mL HNO_3 和 0.5mL H_2O_2,在 90℃ 的水浴上加热溶解样品,至无气泡发生,再在 120℃ 的沙浴上消化至溶液变为清亮,用去离子水稀释至 10mL。测定外淋巴液样品,取 10μL 外淋巴液置于塑料试管中,用去离子水稀释至一定体积。

取 0.500g 经在玛瑙研钵中研磨后过 200 目筛的胆结石样品,置于瓷坩埚中,放入马福炉中于 200℃ 保温 40min,再在 600℃ 保温 4h,冷却后用 2mL 6mol/L HCl 或其它酸进行浸取,再用去离子水将试样转移至 50mL 容量瓶中,定容。

第四节 痕量元素的测定方法

一、分光光度法

物质分子通常都处于基态，当辐射照射到物质上，如果光子的能量相应于分子体系由基态提高到某一较高的能级时，分子就从辐射中吸收能量跃迁到较高的能级，伴随着分子吸收光谱的产生，物质吸收辐射的多少与吸收层的厚度（吸收光程）及单位吸收层内的吸光分子的数目（浓度）成正比。朗伯（Lambert）定律表征了吸收多少与吸收光程的关系，比尔（Beer）定律表征了吸收多少与单位吸收层内吸光分子的浓度的关系，光吸收定律是朗伯定律和比尔定律的综合，称之为朗伯-比尔（Lambert-Beer）定律。该定律是分光光度法（Spectrophotometry, SP）定量分析的基础。吸光度具有加和性，这是进行多组分同时测定的理论依据。朗伯-比尔定律数学表达式是

$$A = \log\frac{I_0}{I} = KLc \tag{4-1}$$

式中，A—吸光度；I_0—入射辐射强度；I—透射辐射强度；K—比例常数；L—吸收光程；c—浓度。

比例常数 K 是指单位浓度的吸光物质在单位吸收光程的吸收池内所产生的吸光度，表征了分析的灵敏度。它与溶液性质、温度及入射辐射的波长有关。吸收光程通常以 cm 表示，则比例常数取决于浓度所用单位。浓度单位用 mol/L，称为摩尔吸光系数，以 ε 表示，其单位为 L/mol·cm，物理意义是：在指定波长下浓度为 1mol/L 的吸光物质在吸收光程为 1cm 时所产生的吸光度；浓度单位用 g/L 表示，称为吸光系数，以 a 表示，其单位为 L/g·cm。当浓度指定为 1%（W/V），此时的吸光系数称为比吸光系数，以 $E_{1cm}^{1\%}$表示，其物理意义是，在指定波长下浓度为 1% 的吸光物质在吸收光程为 1cm 时所产生的吸光度。除用摩尔吸光系数表示分析灵敏度之外，还常用桑德尔（Sandell）灵敏度表征测定灵敏度。桑德尔灵敏度以 S 表示，其单位为 $\mu g/cm^2$，物理意义是：在 $A = 0.001$ 时单位截面光程内所能检测出来的吸光物质的最小含量。摩尔吸光系数 ε、吸光系数 a 与桑德尔灵敏度 S 三者之间的关系是

$$S = \frac{M}{\varepsilon} = \frac{1}{a} \tag{4-2}$$

吸光物质分子的截面积通常约为 $10^{-15}cm^2$ 量级，根据理论上的估计，所能达到的最大摩尔吸光系数 $\varepsilon \approx 10^5$L/mol·cm。目前许多的显色反应的摩尔吸光系数 ε 都可达到 10^5L/mol·cm，个别反应达到 10^6L/mol·cm。假定吸光物质的平均分子量为 100，吸光度的检测下限为 0.001，在 3cm 吸收池进行测量，则分光光度法在理论上所能达到的最低检出限约为 10^{-10}g/mL，最好可以达到 10^{-11}g/mL[9,10]。

分光光度法的主要优点是：检出限低，精密度高，准确性好，选择性也较好，仪器设备简单，便于推广；缺点是样品预处理的手续比较繁琐。

除了常规的分光光度法外，又发展了多种多样的分光光度测量技术，如差示分光光度法、导数分光光度法、双波长分光光度法、动力学分光光度法、胶束增溶分光光度法、光度滴定等。差示分光光度法解决了很稀或很浓溶液吸光度测量的困难，提高了测量精度。导数分光光度法使谱带变得尖锐，提高了对重叠、平坦谱带的分辨率与测定灵敏度。双波长分光光度法可以有效地消除复杂试样背景吸收、散射、混浊对测定的影响，很适合于生物样品的分析[11,12]。动力学分光光度法的优点是选择性好，灵敏度高，可达 10^{-12}g/mL；缺点是影响因素多，测定精度较差。胶束增溶分光光度法可以提高测定选择性和灵敏度，摩尔吸收系数一般可达到 10^6L/mol·cm，近年来得到了广泛的应用[13]。近年来，随着化学计量学方法的兴起，出现了多种计算机辅助分光光度法，如因子分析、偏最小二乘法、多元线性回归分光光度法等，可以在谱带严重重叠的情况下，不经分离直接实现多组分的同时测定[14~17]。

罗庆尧综述了高灵敏的分光光度法，列举了各种金属离子与不对称变色酸双偶氮衍生物、吡啶及噻唑偶氮类试剂、卟啉类试剂、三羟基荧光酮-表面活性剂三元配合物、变色酸双偶氮衍生物-表面活性剂、混配胶束四元配合物显色体系，以及金属络阴离子与碱性染料的离子缔合显色体系[18]，很有参考价值。将鲜鱼组织捣成肉浆，在 HCl 溶液中用 50% 的 KI 溶液将砷还原为 $AsCl_3$，再于 70℃ 进行减压蒸馏，$AsCl_3$ 随 HCl 蒸馏出来并为水所吸收，再在 KI 和 $SnCl_2$ 存在下，用 Zn 粒还原生成 AsH_3，吸收于银盐溶液形成红色胶状物，在 520nm 测定吸光度，分光光度法测定了水产品中的无机砷[19,20]。测定鲜肉中的铁，将鲜肉置于石英坩埚中，于（130 ± 10）℃ 脱水，再在电

炉炭化和在(550±20)℃灰化，用1∶1HCl溶解，用盐酸羟胺还原Fe(Ⅲ)为Fe(Ⅱ)，在酒石酸和乙酸存在下用1,10-菲罗啉显色，在510nm测定红色配合物的吸光度[21]。李万春等用氢化物发生分光光度法测定了砷的化学形态。对于固态样品，用20mL混酸(0.5mol/L HNO_3 + 1.5mol/L HCl)直接或回流溶样。利用无机砷被$Fe(OH)_3$吸附共沉淀，而有机砷留在滤液中，实现无机和有机砷的分离。再用硼氢化钾还原生成砷化氢，被聚乙烯醇+硝酸-硝酸银+无水乙醇混合吸收液所吸收之后进行吸光度测量，从而实现有机和无机砷的分别测定。回收率为87%～102%，相对标准差为3%～7%[22]，何锡文[23]、郑用熙[24,25]和徐其亨[26]等对近年来分光光度法的进展做了详细的评述。

二、分子发光分析

(一)分子光致发光分析(Molecular Photoluminescence, MPLA)

物质分子从辐射中吸收光子而受到激发，处于不稳定的状态，在未受到扰动时，平均寿命约为10^{-8}s。然后重新跃迁回到基态，同时以自发发射(荧光、磷光)、化学能(光化反应)、热能或动能形式释放其所吸收的能量。分子荧光(Molecular Flurorescence, MF)和分子磷光(Molecular Phosphorescence, MP)是最常见的光致发光现象，涉及到光子吸收和光子再发射两个过程，光致发光强度依赖于辐射去活化(荧光、磷光)与非辐射去活化过程的竞争，而后者取决于分子环境，因此，荧光和磷光的强度与分子所取环境条件有密切关系[27]。

大多数分子含有偶数电子，在基态时电子成对地存在于各个原子或分子轨道上，自旋总和为零，分子的多重性$M=1$，即分子处于单重态，若物质分子吸收辐射后一个电子被激发到较高的能级，在激发的过程中自旋不变，则是单重激发态。分子由单重激发态以自发辐射去活化回到基态时，产生荧光。对于荧光发射，不管用什么波长的辐射激发分子，其它较高激发态总是以非辐射去活化，回到第一电子激发态的最低振动态，再从这一能态跃迁到基态的不同振动能级，发射荧光。因此，荧光光谱只出现一个荧光带，不随激发波长而改变。

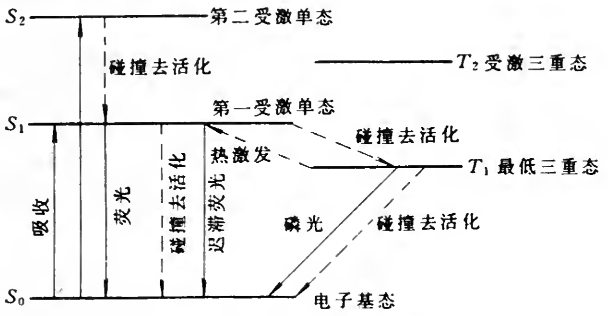


图4-1　荧光和磷光发射过程示意图

物质分子吸收辐射被激发到高能级，若电子自旋发生改变，由自旋相反变为自旋相同，电子总自旋$S=1$，分子的多重态$M=3$，激发态分子处于激发三重态。根据洪特规则，在不同轨道上含有两个自旋相同的电子的分子能量，要比在同一轨道上有着两个自旋相反电子的分子能量更低，故三重态能级的能量比第一激发单重态的能量低，若受激分子不直接回到基态，而是通过碰撞去活化，弛豫到亚稳的激发三重态，分子再由激发三重态以辐射去活化跃迁到基态，产生磷光。磷光光谱的波长比荧光光谱的波长要长。若位于激发三重态的分子受到热激发重新回到第一受激单态，最后再从第一受激单态跃迁到基态，这时所发射的荧光称为迟滞荧光。荧光和磷光的发光过程如图4-1所示[9]。

磷光和荧光除了发光机理不同外，另一个差别是它们的寿命。因为从三重态跃迁到单重态是‘禁阻’的，故发射磷光所需的时间比发射荧光所需时间要长得多，其寿命为1～1 000ms或更长，激发光源停止照射后，还可延续一段时间。荧光的寿命为纳秒级，激发光源停止照射后，分子荧光立即消失，但迟滞荧光也可持续一段时间。

光致发光强度I_L与吸收辐射强度(I_0-I)及量子效率φ成正比[28,29]

$$I_L=\varphi(I_0-I) \tag{4-3}$$

将式(4-1)代入式(4-3)，得到I_L与入射激发辐射强度I_0的关系

$$I_L=\varphi(I_0-I_0e^{-2303KLc})=\varphi I_0(1-e^{-2303KLc}) \tag{4-4}$$

将指数项$e^{-2303KLc}$展开为无穷级数，考虑到稀溶液的吸光度$A=KLc$很小，可以只取其第一项，代入式(4-4)，得到

$$I_L=\varphi I_0 230KLc \tag{4-5}$$

由式(4-5)可见，光致发光强度与被吸收的入射激发辐射强度、量子效率和被测物质的浓度之间呈线性关系。

在高浓度时，所有的入射激发辐射都被样品所吸收，透射光为零 $I=0$，$I_L=\varphi I_0$，I_L 与浓度无关。

光致发光是各向同性的，检测器检测到的只是一定立体角 Ω 内的光致发光强度，而且由于散射和背景吸收引起荧光和磷光衰减，考虑到这些因素，式(4-5)变为

$$I_L=\varphi I_0 2.303\frac{\Omega}{4\pi}BKLc \tag{4-6}$$

式中，B 为与引起荧光和磷光衰减因素有关的系数。对于特定的被测物质，在一定实验条件下，式(4-6)中诸多因素均为常数，因此，式(4-6)可以写为

$$I_L=KI_0c \tag{4-7}$$

式(4-7)表明，在一定实验条件下，光致发光强度与被吸收的入射激发辐射强度和被测物质的浓度成正比。当入射激发辐射强度一定，荧光强度与溶液中被测物质的浓度成正比。当吸光度大于 0.05 时，出现发光强度与被测物质浓度之间的非线性关系。

测量荧光和磷光的实验装置与一般的分光光度计相似，主要不同之处在于：①在普通分光光度计中只有一个单色器，在荧光分光光度计中有两个单色器，一个用来选择荧光和磷光的激发辐射波长，另一个用来选择荧光和磷光的发射波长；②在普通分光光度计中，检测器平行于入射辐射放置，而在荧光分光光度计中，检测器通常垂直于入射辐射布置，以防止入射辐射直接进入检测器，干扰荧光和磷光的测量。

如果被测物质本身发光，可直接测量它的发光强度。若被测物质本身不发光，可与荧光和磷光试剂反应转化为发光物质后进行测定。若被测物质不发光，与试剂反应也不生成发光物质，但能猝灭荧光或磷光，则可通过测量荧光和磷光的猝灭量来测定被测物质。

光致发光分析的绝对灵敏度很高，对大多数元素，检出限在 0.1～0.001μg/g；选择性好，既可利用选择激发波长又可利用选择发射波长来提高选择性；样品用量少，使用微量池时样品用量为微升级；适用于固体、液体、透明或不透明的各种类型及各种形状的样品。该法不足之处是受到的干扰较多。在目前，荧光分析比磷光分析应用范围更广泛。

目前，已经开发出许多荧光和磷光分析的新技术，激光诱导和时间分辨荧光法、导数、同步及偏振荧光分析技术可以有效地提高分析灵敏度和改善选择性。三维荧光光谱技术可同时利用不同发光物质间的荧光波长和荧光寿命的差别，提高了方法的选择性，增加了获得的分析信息量。能量转移荧光分析、光纤荧光传感技术、荧光免疫分析都获得了较快的发展。激发三重态寿命较长，容易碰撞去活化，故磷光分析多在低温下进行，限制了它们的应用，室温磷光技术的发展为扩大磷光分析应用范围开拓了良好的前景。Soper、刘长松等对发光分析的进展做了详细的评述[27,30]。

(二)化学发光分析(Chemiluminescence Analysis, CLA)[31]

化学发光是分子吸收了化学反应中所产生的化学能而被激发所发射的光。大部分有机生色团的激发能通常在 50～102kcal/mol(相应于 280～570nm)，正处于大多数氧化还原反应的能量区，故发光反应多为氧化还原反应。化学发光反应可以在液相进行，亦可在气相或固相进行，分为直接化学发光与间接化学发光，前者是被测物作为反应产物直接参与化学发光，即反应产物生成电子激发态分子，它再回到基态同时发射光子，如 NO 和 O_3 的气相化学发光反应，产生激发态 NO_2^*，它回到基态并发射光子；后者是被测物作为反应产物生成的电子激发态分子不直接参与化学发光，而是将转移给另一个物质分子，使之激发，后一个被激发分子再回到基态同时发射光子，如罗丹明 B-没食子酸-O_3 的化学发光反应，没食子酸和 O_3 反应生成受激中间产物，它再将能量转移给罗丹明 B 使之激发，激发态罗丹明 B 分子回到基态，伴随着发射光子。

化学发光强度 I_{CL} 与反应速度有关，从而与体系中发光物质的浓度有关

$$I_{CL}(t)=\varphi_{CL}\times\frac{dc}{dt} \tag{4-8}$$

式中，I_{CL}—t 时刻的化学发光强度；$\frac{dc}{dt}$—分析物参加反应的速度；φ_{CL}—化学发光效率，$\varphi_{CL}=\varphi_{CE}\varphi_{EM}$；$\varphi_{CE}$—化学激发效率；$\varphi_{EM}$—激发态分子的发射效率。

t 时刻的发光强度与该时刻分析物浓度成正比。化学发光是各向同性的。若以峰高表示发光强度，则峰高与分析物浓度成正比；若测量从反应开始到结束整个时间间隔的积分发光强度，则总发光强度与分析物浓度成正比。

化学发光方法灵敏度高，检出限可达到 10^{-11} mol/L，重现性好，线性范围宽，仪器设备简单，操作方便快速。宋正华等测定了人发中的铁，检出限达到 7×10^{-11} mol/L，测定 0.1ng/mL 的铁，相对标准偏差为 ±2.3%，回收率为 95%～106%[32]。关于化学发光分析近年来的进展，可参见文献[27, 30]。表 4-4-1 中列出了鲁米诺(3-氨基苯二甲酰肼)化学发光法测定某些痕量金属离子的检出限。

表 4-4-1 鲁米诺化学发光法测定某些痕量金属离子的检出限(mol/L)

金属离子	氧化剂-添加剂	检出限
V(Ⅳ)	O_2^- $P_2O_7^{4-}$	0.002*
V(Ⅴ)	H_2O_2-Co 配合物	0.04*
Cr(Ⅲ)	H_2O_2	10^{-9}～10^{-10}
Mn(Ⅱ)	H_2O_2-胺	10^{-8}
Fe(Ⅱ)	O_2	10^{-10}
Fe(Ⅲ)	H_2O_2-胺	0.0002*
Co(Ⅱ)	H_2O_2	10^{-10}
Ni(Ⅱ)	H_2O_2	10^{-8}
Cu(Ⅱ)	H_2O_2	10^{-9}
Hg(Ⅱ)	H_2O_2	0.2*

注：本表摘自文献严凤霞、王筱敏，现代光学仪器分析选论，上海，华东师范大学出版社，1992。第八章，表 8.1。标 * 者为灵敏度，单位是 μg/mL。

三、原子吸收光谱法

原子吸收光谱法(Atomic Absorption Spectrometry, AAS)[9]是本世纪 50 年代中期出现的一种新型仪器分析方法，是基于气相中被测元素的基态原子对其共振辐射的吸收强度来测定试样中元素含量的方法。根据被测元素的原子化方式的不同，分为火焰原子吸收光谱法、非火焰原子吸收光谱法和低温原子化法。火焰原子化法中，最广泛使用的是乙炔-空气火焰。非火焰原子化法中，应用最广泛的是石墨炉电热原子化法。低温原子化法包括氢化物发生法和 Hg 低温气化法。

当频率为 ν、强度为 I_ν 的的平行锐线辐射垂直通过均匀的原子蒸气时，原子蒸气将对入射辐射产生吸收，根据吸收定律，有

$$I=I_0e^{-k_\nu L} \tag{4-9}$$

式中，I—透过原子蒸气吸收层的辐射强度；I_0—入射辐射强度；k_ν—吸收系数；L—原子蒸气吸收层厚度。

因使用的是锐线光源，$\Delta\nu$ 很小，可近似地认为吸收系数在 $\Delta\nu$ 范围内不随频率 ν 而改变，用中心频率处的吸收系数 k_0 来表征被测元素原子对入射辐射的吸收特性。因此，式(4-9)可以改写为

$$A=\log\frac{I_0}{I}=0.434\ 3k_0L \tag{4-10}$$

式中，A—吸光度；k_0—中心吸收系数。

$$k_0=\frac{2}{\Delta\nu_0}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\frac{\pi e^2}{mc}N_0f_{01} \tag{4-11}$$

式中，$\Delta\nu$—多普勒宽度；e—电子电荷；m—电子质量；c—光速；f_{01}—吸收振子强度，即能被入射辐射激发的每个原子的平均电子数；N_0—基态原子数，与试样中被测元素的含量 c 成正比。

将式(4-11)代入式(4-10)，并考虑到基态原子数 N_0 与试样中被测元素的含量 c 成正比，得到

$$A=0.434\ 3\frac{2}{\Delta\nu_0}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\frac{\pi e^2}{mc}f_{01}L\alpha c \tag{4-12}$$

式中，α—与实验条件有关的比例系数。

对于特定的元素，在实验条件一定时，吸光度 A 与样品中被测元素的含量 c 成正比

$$A=Kc \tag{4-13}$$

式中，K—与被测元素原子和实验条件有关的常数。

原子吸收光谱仪与普通的分光光度计的结构基本相似，差别在于：①用锐线光源代替了普通分光光度计中的连续光源，最常用的锐线光源是元素空心阴极灯；②用火焰或电热石墨炉原子化器代替了普通分光光度计中的吸收池，借助于火焰或石墨炉所提供的能量实现被测元素的原子化。

在原子吸收分析领域，近年来出现了不少的新技术[33～37]。在仪器方面，出现了采用横向加热、纵向交流塞曼效应扣除背景的仪器，彻底消除了 π 组分，不再需要偏光棱镜，使光能衰减降低到最少，石墨管受热均匀，有利于减少化学干扰和记忆效应。应用高强度连续光源、高分辨率中阶梯光栅和波长调制结合光电二极管阵列或电

荷耦合检测器与专用微机控制，可望实现多元素同时测定和得到吸光度、波长和时间的三维图象。在实验技术方面，采用原子捕集技术测定 Bi、Cd、Ga、In、Sb 等，灵敏度比普通原子吸收光谱法提高 2 个数量级。流动注射与原子吸收光谱联用进行在线富集，很大地提高了测定灵敏度。Slavin 等提出了稳定温度平台石墨炉(STPF)技术是一项包括应用 Львов 平台、使用高质量的热解涂层石墨管、采用快速升温、加入基体改进剂、原子化阶段停止通保护气体氩气、采用塞曼效应校正背景、快速响应电子线路和积分测量方式等的综合技术措施，提供了消除干扰的有效方法。围绕无标准与绝对分析，人们进行了大量的研究工作，为使用标准溶液制作的校正曲线来对复杂分析样品进行校正展示了诱人的前景。色谱与原子吸收联用技术的发展，使原子吸收光谱在形态分析中将发挥重要作用。

原子吸收光谱法的优点是检出限低，石墨炉原子吸收光谱法的特征浓度最好可以达到 10^{-14}g(各元素的检出限参见表 4-4-2)；选择性好，原子吸收信号检测是专一性的；分析速度快；应用范围广，直接原子吸收光谱法可以测定周期表中除钸、钍以外的大多数金属和准金属元素，间接原子吸收法可以测定非金属、高温难熔元素和有机化合物，与色谱联用可以分析元素的化学形态；样品用量小，对石墨炉原子吸收光谱仅为 5～20μL(液体)和 0.1～10mg(固体)；仪器设备简单。原子吸收光谱法已成为测定痕量元素最有效的方法之一。原子吸收光谱法的缺点是进行多元素同时测定目前尚有困难。原子吸收光谱法已被列为肉制品中铜和锌测定的标准方法[38,39]。先将鲜肉炭化和在(450±20)℃灰化，或用硝酸+高氯酸消化，再用盐酸稀释到一定体系，用火焰原子吸收法测定铜和锌。表 4-4-3 列出了塞曼石墨炉原子吸收光谱法测定血清和全血中痕量元素的检出限。

表 4-4-2　原子吸收光谱法测定各元素的检出限

元素	FAAS (μg/mL)	GFAAS (pg)	元素	FAAS (μg/mL)	GFAAS (pg)	元素	FAAS (μg/mL)	GFAAS (pg)
Ag	0.002	0.5	Hg	0.5	40	Rh	0.03	10
Al	0.03	5.0	Ho	0.1		Ru	0.25	
As	0.1	20	In	0.05		Sb	0.1	20
Au	0.02	10	Ir	2		Sc	0.1	
B	2.5	1 000	K	0.005	0.5	Se	0.1	
Ba	0.02	10	La	2		Si	0.08	30
Be	0.001	0.5	Li	0.000 6	2	Sm	2	
Bi	0.04	10	Lu	3		Sn	0.02	20
Ca	0.001	1	Mg	0.000 1	0.4	Sr	0.01	2
Cd	0.001	0.2	Mn	0.002	1.0	Ta	2	
Co	0.01	5	Mo	0.03	4	Tb	3	
Cr	0.003	2	Na	0.002	1	Te	0.09	10
Cs	0.05	3	Nb	1		Ti	0.09	40
Cu	0.002	2	Nd	2		Tl	0.03	
Dy	0.2		Ni	0.01	10	Tm	0.2	5
Er	0.1		Os	0.5		U	30	
Eu	0.04		Pb	0.02	5.0	V	0.06	20
Fe	0.01	2	Pd	0.3	25	W	3	
Ga	0.1	7	Pr	10		Y	0.3	
Gd	4		Pt	0.1	50	Yb	0.04	
Ge	1	15	Rb	0.005	2	Zn	0.002	1
Hf	8		Re	1		Zr	1	

注：本表摘自文献：(1)邓勃，原子吸收分光光度法，清华大学出版社，1981 年，表 8-1；

(2)J. W. Robinson, Atomic Spectroscopy, New York, Marcel Dekker Inc, 1990. Table 2.24.

表 4-4-3 塞曼 GFAAS 测定血清和全血的痕量元素的检出限

元素	取样量(mL)	分析方法,基体改进剂	检出限(μg/mL)
Ag	0.01	0.1%Pd+$Mg(NO_3)_2$	0.06
Al	0.01	0.2%$Mg(NO_3)_2$	0.40
As	2	湿法消化,氢化物发生	0.20
Au	1	MIBK 萃取	0.10
Be	0.02	0.2%$Mg(NO_3)_2$	0.04
Bi	1	APDC/MIBK 萃取	0.10
Cd	0.2	蛋白质沉淀	0.02
Co	0.02	0.2%$Mg(NO_3)_2$	0.08
Cr	0.02	0.2%$Mg(NO_3)_2$	0.06
Cu	0.02	H_2O 稀释	0.50
Hg	1	湿法消化,氢化物发生	0.25
Mn	0.02	0.2%$Mg(NO_3)_2$	0.10
Ni	1	湿法消化,DMG/MIBK 萃取	0.10
Pb	0.02		10
Sb	1~3	湿法消化,氢化物发生	0.20
Se	0.02	0.1%Pd+$Mg(NO_3)_2$	2.0
Tl	1	NaDDC/MIBK 直接萃取	0.05
V	1	湿法消化,$CHCl_3$MIBK 萃取	0.08

注:本表摘自文献:Claudio Minoia, Sergio Caroli(ed, Application of Zeeman Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry in the Chemical Laboratory and in Toxicology, 358~361.

四、原子发射光谱法[9]

原子发射光谱法(Atomic Emission Spectrometry, AES)是广泛使用的测定痕量元素的一种方法。在通常的情况下,原子处于能量最低的基态。基态原子受到热、辐射作用或与其它碰撞而吸收能量,可由基态跃迁到激发态。激发态原子不稳定,其寿命约为 10^{-8}s 量级,然后通过碰撞失活或者辐射去活化而回到基态。如果基态原子受到辐射激发,跃迁到第一激发态而后回到基态,同时以辐射形式放出激发能,所发射的光称为荧光。如果基态原子受到热激发,跃迁到各种不同的激发态,然后由这些不同的激发态跃迁到较低的能态或基态,同时自发发射各种特征波长的光谱[40]。原子发射光谱的波长 λ 由产生跃迁的两能级的能量差 ΔE 决定

$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \tag{4-14}$$

式中,h—普朗克常数;ν—自发发射的频率;c—光速。

原子发射光谱的谱线强度 I_{nm}与单位体积内的原子数的关系为

$$I_{nm} = N_n A_{nm} h\nu \tag{4-15}$$

式中,A_{nm}—由 n 能级跃迁到 m 能级的自发跃迁几率;N_n—单位体积内 n 能级的原子数。h 和 ν 的含义同式(4-14)。激发态原子数 N_n 和基态原子数 N_0 之间遵从波尔兹曼分布,有

$$N_n/N_0 = (g_n/g_0)\exp(-E_n/kT) \tag{4-16}$$

式中,g_n—激发态 n 的统计权重;g_0—基态的统计权重;E_n—激发态 n 的激发电位;k—波尔兹曼常数;T—等离子体的绝对温度。

式(4-16)代入式(4-15),得

$$I_{jnm} = \frac{g_n}{g_0} A_{nm} N_0 h\nu \exp(-E_n/kT) \tag{4-17}$$

考虑到:①单位体积内中性原子总数 N 等于处在各能级的中性原子之和,即 $N = \sum_i N_i$;②在等离子体温度不十分高时,激发态原子数相对于基态原子数而言很少,因此,可以近似地认为总的中性原子数等于基态原子数 N_0,即 $N \approx N_0$;③在等离子体内不能忽略电离的影响,总原子数 N_T 等于中性原子总数 N 与离子数 N^+ 之和,即 N_T

$= N + N^{+}$，在只考虑一次电离的情况下，中性原子总数 $N = N_T(1-\alpha)$；④气相中的总原子数 N_T 与样品中被测元素含量 C 成正比，即 $N_T = \beta c/\delta$。于是式(4-17)可以写成

$$I_{nm} = \frac{g_n}{Z}(1-\alpha)\beta c A_{nm} h\nu \exp(-E_n/kT) \tag{4-18}$$

式中，Z—分配函数，$Z = \sum_i g_i \exp(-E_i/kT)$；$\alpha$—电离度，$\alpha = N^{+}/(N+N^{+})$；$\beta$—与试样蒸发、被测元素原子化效率有关的系数。

式(4-18)表明，在一定实验条件下，谱线强度 I_{nm} 与试样中被测元素的含量 c 成正比。

为了避免等离子体温度及其它条件变得对测定结果有影响，通常采用内标法进行测定，用分析线和内标线的强度比(I/I_s)代替分析线绝对强度 I 对被测元素含量建立工作曲线

$$\frac{I}{I_s} = K\frac{c}{c_s}\exp\left(\frac{E_s - E}{kT}\right) \tag{4-19}$$

式中，K—与被测元素和内标元素特性及实验条件有关的常数；c_s—内标元素的含量；I_s—内标线的强度；E_s—内标线的激发电位。

在内标元素含量一定时，I/I_s 与试样中被测元素的含量 c 成正比。若内标线选择合适，E_s 和 E 值接近相等时，指数项趋于 1，即等离子体温度变化不影响强度比，保证了测定结果有良好的精度。当考虑谱线自吸收的影响，式(4-19)可以简化为

$$\frac{I}{I_s} = k'c^b \tag{4-20}$$

式中，b—自吸收系数。当被测元素浓度很小时，谱线不产生自吸，$b = 1$。

激发原子发射光谱的光源有电弧光源、电火花光源和电感耦合等离子体光源(ICP)。电弧光源分为直流和交流电弧光源，前者的特点是放电电极温度高，分析的绝对灵敏度高，稳定性差，谱线易产生自吸；后者是介于电弧和电火花光源之间的一种激发光源，特点是电极温度较直流电弧的低，弧温较高，稳定性好，分析灵敏度接近直流电弧。电火花光源的特点是放电电极温度低，激发温度高，稳定性好，在紫外区光谱背景较深。电感耦合等离子体光源是高频电能通过感应线圈耦合到等离子体所得到的外观类似火焰的高频放电光源，是这几种光源中应用最广的一种新型光源，并有逐步取代上述其它几种光源的趋势[41,42]。ICP 光源结构和工作原理如图 4-2 所示。

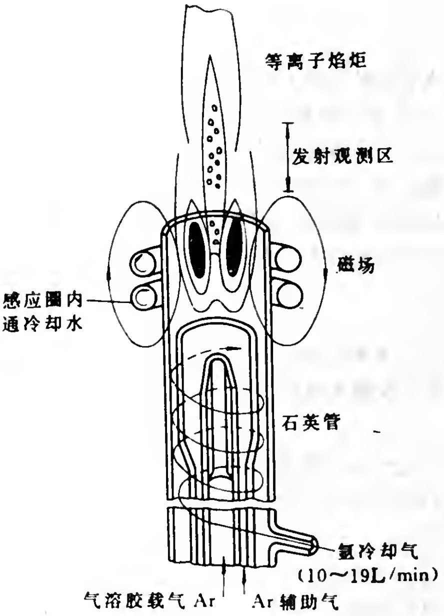


图 4-2　ICP 的结构示意图

当高频电流通过感应线圈时，磁力线在石英管内形成闭合回路，并在石英管内产生一个高频轴向磁场，由于磁感应而在石英管的中心形成了与高频磁场的时间变化成正比的电场，这时若用高频点火装置产生火花，形成的载流子(电子和离子)在电场中被加速的过程中，与气体分子碰撞，引起气体分子的电离。当电子在生成速度大于其消失速度时，电子密度迅速增加，导致等离子炬的形成。等离子体形成以后，感应线圈继续将能量耦合给等离子体，气体电离不断产生电子和离子；另一方面由于电子和离子的复合又使电子和离子不断消失，通过这两种作用之间的平衡来维持等离子体放电。由于高频电流的趋肤效应，高频电流集中在石英管管壁的外围的薄层区域内流动，在趋肤深度 $\delta = 1/\sqrt{\pi f \mu \sigma}$（$f$ 为高频电流的频率，μ 为磁导率，σ 为电导率）处的电流密度仅为等离子体表面的电流密度的 36.8%，而电流在导体中产生的焦耳热与电流平方成正比，其结果是等离子体的外围被电流强烈加热，等离子体中心通道电流密度很低，形成等离子体的环状结构，有利于试样由中心通道注入等离子体。

中心通道为外围层的热传导和辐射所加热。当载气载带样品气溶胶注入等离子体中心通道时，被等离子体加热至 6 000～7 000K，原子化和激发发射光谱。

ICP 具有良好的分析特性：温度高，样品气溶胶在测光区平均停留时间长，使被测元素能有效地原子化和消除化学干扰；试样解离和原子化形成的原子和离子限制在中心通道，不扩散到等离子体的周围，避免了形成能产生自吸的冷蒸气层，使工作曲线具有很宽的动态范围，达 4～6 个数量；在测光区背景浅，信噪比高；可获得很好的检出限；电子密度很高，电离干扰可不考虑；没有电极，避免了电极玷污和电极烧损所引起的不稳定性。表 4-4-4 和表 4-4-5 分别列出了 ICP-AES 法测定生物样品某些元素的检出限和原子发射光谱法的检出限。

表 4-4-4　ICP 和 AES 法测定生物样品的检出限(ng/mL)

元素	血液血浆	尿液	元素	血液血浆	尿液
Al		9	Mn	0.06	
As	25	20	Na	0.01	
Be	0.03	0.03	Ni	2	4
Ca	0.000 5		P	30	
Cd	0.3	1	Pb	15	17
Co	0.4	10	Se	15	60
Cr	0.5	1	Sb	15	
Cu	3		Te	15	
Fe	0.2	3	Ti		0.6
K	30		V	2	1
Mg	0.01		Zn	0.03	50

注：本表引自不破敬一朗等编，王小如等译，ICP 发射光谱分析，化学工业出版社，1987，表 10.1 和 10.6。

原子发射光谱法的优点是：①对周期表中的大多数元素有较好的检测限；②精密度好，光电测光的相对标准偏差可以达到 1%；③选择性好；④ICP-AES 工作曲线的线性范围宽；⑤可进行多元素同时测定；⑥能同时进行定性和定量分析；⑦分析速度快。Reauchemin[43] 和杨芃原等[44] 对原子发射光谱法的进展有过详细的评述。

表 4-4-5　原子发射光谱法的灵敏度(μg/mL)

元素	直流电弧	电火花	等离子体	元素	直流电弧	电火花	等离子体
Ag	0.000 6	0.2	0.001	Na	0.005	0.1	0.004
Al	0.05	0.05	0.004	Nb	5	0.10	0.003
As	0.1	5	0.05	Ni	0.02	0.05	0.004
Au	0.05	0.1	0.004	P	0.15	4	0.03
B	0.07	0.5	0.002	Pb	0.005	0.1	0.02
Ba	0.005	0.02	0.000 1	Pd	0.02	0.02	0.001
Be	0.000 6	0.000 2	0.000 06	Pt	0.04	0.4	0.02
Bi	0.03	0.01	0.02	Re			0.006
Ca	0.01	0.05	0.000 08	Rh	0.02	0.05	0.02
Cd	0.02	1	0.001	Ru			0.004
Ce	0.02	0.3	0.01	S			0.05
Co	0.01	0.05	0.002	Sb	0.07	2	0.06
Cr	0.01	0.05	0.002	Sc	0.2	0.01	0.000 2
Cu	0.000 3		0.000 9	Se			0.06
Fe	0.01	0.5	0.001	Si	0.1	0.2	0.003
Ga	0.02	0.02	0.01	Sn	0.05	0.30	0.04
Ge	0.02		0.01	Sr	0.000 03	0.002	0.000 05
Hf	1	0.25		Ta	30	0.3	0.02
Hg	0.07	1	0.02	Te	60	4	0.05
In	0.03	0.3	0.03	Ti	0.000 1	0.01	0.000 5
Ir			0.02	Tl	0.07	0.8	0.04
K			0.05	U		2	0.01
La	0.03	0.02	0.001	V	0.02	0.02	0.002
Li			0.000 9	W	0.3	0.4	0.02
Mg	0.007	0.05	0.000 08	Y			0.000 2
Mn	0.003	0.01	0.000 4	Zn	0.01	0.5	0.001
Mo	0.006	0.03	0.01	Zr	0.004	0.01	0.000 8

注：本表引自 J. W. Robinson, Atomic Spectroscopy, New York, Marcel Dekker Inc, 1990. Table 5.1 and Table 6.2.

五、原子荧光光谱分析[34]

当自由原子吸收了特征波长辐射之后被激发到高能态，受激原子接着以辐射方式去活化，再发射与激发辐射波长相同或不同的辐射，此种再发射的辐射称为原子荧光。当激发光源停止照射试样时，发射荧光的过程随即停止。

原子荧光按其激发和发射的机理，可以分为三类(图 4-3)[45]：①共振原子荧光，其波长与激发辐射波长相同；②非共振原子荧光，其波长与激发辐射的波长不同，又细分为直跃线荧光、阶跃线荧光和反斯托克斯荧光，后者特点是荧光波长比激发波长短；③敏化原子荧光，是受激原子将激发能转移给另一原子使其激发，后者再以辐射方式去活化发射荧光。应用最广的是共振原子荧光。

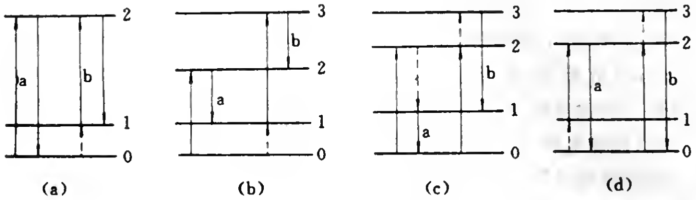


图 4-3 原子荧光产生的过程

(a)—共振荧光 a—起源于基态 b—热助共振荧光

(b)直跃线荧光 a—起源于基态 b—起源于亚稳态

(c)阶跃线荧光 a—正常阶跃线荧光 b—热助阶跃线荧光

(d)反斯托克斯荧光 a—起源于亚稳态 b—起源于基态

对于共振原子荧光，荧光强度为

$$F_\nu = \varphi I_\nu k_\nu L \tag{4-21}$$

式中，F_ν—频率为 ν 的原子荧光强度；φ—原子荧光量子效率；I_ν—频率为 ν 的激发辐射强度；k_ν—吸收系数；L—原子蒸气吸收层厚度。

原子荧光发射是各向同性的，检测器检测到的只是一定立体角内的荧光强度，而且由于散射、自吸和背景吸收，引起荧光衰减，式(4-21)变为

$$F_\nu = \varphi I_\nu k_\nu \frac{\Omega}{4\pi} BL \tag{4-22}$$

式中，Ω—检测原子荧光的立体角；B—与原子荧光衰减有关的系数。

原子蒸气吸收层厚度 L 直接与吸收辐射的被测元素的基态原子数，从而与试样中被测元素的含量有关，故荧光强度与被测元素的含量的关系为

$$F_\nu = K_\nu \varphi I_\nu \frac{\Omega}{4\pi} Bc \tag{4-23}$$

式中，c—试样中被测元素的含量；K_ν—常数。

式(4-23)表明，在一定实验条件下和被测元素一定含量范围内，荧光强度与被测元素含量成正比。

原子荧光分析法(Atomic Fluorescence Spectrometry, AFS)除了具有原子吸收光谱法的优点之外，更优越之处是工作曲线的动态范围宽，能进行多元素同时测定。表 4-4-6 列出了原子荧光法测定某些元素的检出限，表 4-4-7 列出了三种原子光谱法的检出限，以资参考。

表 4-4-6 原子荧光法测定某些元素的检出限

元素	火焰法(μg/mL)	无火焰法(pg)	元素	火焰法(μg/mL)	无火焰法(pg)
Al	0.03		Mn	0.000 5	
As	0.07	500	Mo	0.2	
Ca	0.000 3	0.1	Ni	0.001	
Cd	0.000 001	0.02	Pb	0.02	3.0
Co	0.001 5		Se	0.15	
Cr	0.000 3		Si	0.55	
Cu	0.000 3	5.0	Sn	0.24	
Fe	0.000 6	2.0	V	0.14	
Ge	0.1	20	Zn	0.000 001	0.04
Hg	0.07				

注：本表数据摘自文献 V.Sychra 等著，吕尚景等译，原子荧光光谱学，北京，冶金工业出版社，1979，表 7.1 和 7.2.

表 4-4-7　原子光谱法的检出限(μg/mL)

元素	AES	AAS	AFS	元素	AES	AAS	AFS
Ag	0.008	0.001	0.000 1	Na	0.000 5	0.000 8	
Al	0.05		0.005	Nb	1	3	1
As	10	0.03	0.1	Ni	0.02	0.005	0.003
Au	2	0.02	0.05	Os	2	0.4	
B	0.05	2.5		Pb	0.1	0.01	0.01
Ba	0.002	0.02		Pd	0.05	0.01	
Be	1	0.002	0.01	Pt	4	0.05	
Bi	20	0.05	0.05	Re	0.2	0.6	
Ca	0.000 2	0.002	0.000 001	Rh	0.03	0.02	
Cd	0.8	0.001	0.000 01	Ru	0.3	0.6	
Ce	10		0.5	Sb	0.6	0.3	
Co	0.03	0.002	0.005	Sc	0.8	0.1	
Cr	0.004	0.002	0.004	Se	100	0.1	0.04
Cu	0.01	0.004	0.001	Si	3	0.1	
Fe	0.03	0.004	0.008	Sm	0.2	0.6	
Ga	0.06	0.05	0.01	Sn	0.1	0.05	
Ge	0.4	0.1	20	Sr	0.000 5	0.005	0.01
Hf	20	20		Ta	4	3	
Hg	10	0.5	0.002	Te	2	0.05	0.05
In	0.003	0.03	0.002	Ti	0.2	0.1	
Ir	0.4	1		Tl	0.02	0.02	0.008
K	0.000 05	0.003		U	5	20	0.01
La	0.01	2		V	0.1	0.02	
Li	0.000 02	0.001		W	0.6	3	0.02
Mg	0.07	0.003	0.001	Y	0.03	0.3	
Mn	0.008	0.000 8	0.002	Zn	10	0.001	0.000 2
Mo	0.02	0.03		Zr	5	4	

注:本表引自 J.W.Robinson, Atomic Spectroscopy, New York, Marcel Dekker Inc, Table 3.3.

六、X 射线荧光分析[9,31]

高能量的离子束(光子、电子、质子)轰击原子时,从原子内层驱逐出一个电子,在原子内层形成空穴,使整个原子处于不稳定的激发态,位于较高能级的电子随即在 $10^{-12}\sim10^{-14}$s 内自发跃入内层空穴,同时释放出两能级相差的能量。如果所释放的能量在原子内被吸收而驱逐较外层能级的一个次级电子,此即俄歇效应,所驱逐的次级电子称为俄歇电子。如果所释放的能量不在原子内被吸收而以辐射形式释放,产生次级 X 射线,即 X 射线荧光(X-ray Fluorescence)。俄歇电子和 X 射线荧光的能量是特征的,等于两能级的能量差,而与入射辐射的能量无关。图 4-4 给出了 X 射线荧光和俄歇电子产生的示意图。

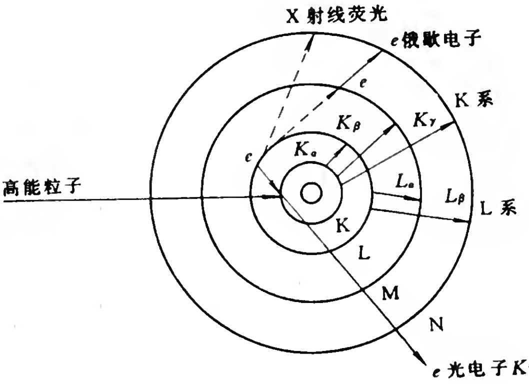


图 4-4　X 射线荧光和俄歇电子产生的示意图

如果激发 X 射线荧光的激发源是初级 X 射线,产生的荧光称为 X 射线荧光;如果激发源是

质子和同步辐射，产生的 X 射线荧光分别称为质子诱导 X 射线荧光和同步辐射诱导 X 射线荧光。

莫斯莱发现，X 射线荧光的波长 λ 随元素的原子序数 Z 的增加有规律变短，波长 λ 与元素原子序数 Z 的关系是

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = K(Z - S) \tag{4-24}$$

式中，K 和 S 是常数，其值取决于 K、L、M 系 X 射线荧光的类型。式(4-24)说明，X 射线荧光的波长 λ 只取决于物质中原子的种类，根据它可以确定物质的组成。X 射线荧光的波长 λ 可由布拉格(Bragg)方程确定

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{4-25}$$

式中，n—衍射级数(一般用一级衍射，$n=1$)；d—分光晶体的晶面间距；θ—入射光束与晶体表面的夹角。

X 射线荧光强度与荧光量子效率、初级 X 射线强度、样品中被测原子的浓度、俄歇效应和基体效应等因素有关。在实验条件一定时，X 射线荧光强度只与样品中被测原子的浓度有关，根据其强度可以定量物质中该元素的含量。常用的定量方法有标准工作曲线法、标准加入法、内标法。用内标法测定时，依据分析线强度 I_A 和内标线强度 I_S 比对被测元素含量 C_A 的关系

$$R = \frac{I_A}{I_S} = kc_A \tag{4-26}$$

式中，k 是比例系数。当获得标准样品有困难时，在计算机获得广泛应用的今天，可利用数学方法估算分析结果，常用的数学方法有经验系数法和基本参数法[46]。

X 射线荧光分析的特点是：不存在连续背景，有良好的检出限，检出限可达 $10^{-7} \sim 10^{-9}$g/g；可测定的元素范围广，周期表中原子序数≥3 的元素都可测定；荧光强度测量重现性好；X 射线荧光来自内层电子的跃迁，光谱简单，谱线干扰少；可测定元素的浓度范围宽，从常量到痕量都可测定；试样不受到破坏；分析速度快。缺点是仪器设备昂贵。

关于 X 射线荧光分析的进展和在各方面的应用，可参阅文献[47～49]。

(一)全反射 X 射线荧光分析[50～54]

全反射 X 射线荧光分析(Total Reflction X-ray Fluorescence Analysis, TRXFS)是 80 年代迅速发展起来的一种高灵敏度、高选择性的痕量元素分析方法。1971 年，Y.Yoneda 和 T.Horiuchi 首先提出了全反射 X 射线荧光分析法，测定了试样中的 Cr, Fe, Ni 和 Zn，最小检测量分别为 0.001 9、0.001 7、0.001 5 和 0.005 1μg[50]。全反射 X 射线荧光分析的原理如图 4-5 所示[53]。

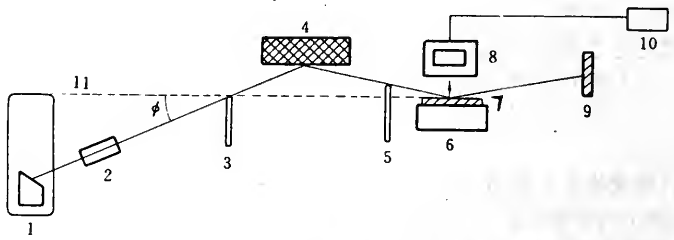


图 4-5　全反射 X 射线荧光分析装置示意图

1—X 光管；2—准直器；3—入射光阑；4—切割反射体；5—出射光阑；6—样品架；7—样品薄膜；8—探测器；9—吸收体；10—信号分析与记录系统；11—参考平面

当一束经过准直的 X 射线束，以低于全反射临界角 φ_c(通常为毫拉德)投射到表面高度平滑的石英切割反射体(低通能量滤波器)时，低能 X 射线进行全反射，高能 X 射线被反射体材料折射和吸收而受到衰减，降低了散射背景。经第一次全反射的高能 X 射线射到样品架上的微米级薄膜样品，激发被分析样品产生元素的特征 X 射线荧光，未被利用的入射 X 射线再次被全反射至吸收体上，并为后者所吸收。所产生的 X 射线荧光被垂直放置的 Si(Li)探测器所检测，实现痕量元素的定性和定量分析。采用内标法定量，被测元素的含量 C_x 按下式计算

$$C_x = \frac{N_x S_b}{N_b S_x} C_b \tag{4-27}$$

式中，N_x—被测元素的 X 射线荧光强度；N_b—内标元素的 X 射线荧光强度；S_x—被测元素的相对灵敏度；S_b—内标元素的相对灵敏度；C_b—内标元素的含量。

与通常的 X 射线荧光分析相比，全反射 X 射线荧光分析的基本特点是：

(1)检出限低。入射光束进入试样和由试样中全反射出来，两次激发样品，加之全反射临界角很小，探测器非常靠近样品(约零点几毫米)，探测的立体角大，获得很高的荧光强度，背景主要是由原级 X 射线散射所引起的，由于样品层很薄，反射体的低能过滤器作用以及光阑阻挡了原级 X 射线直接投射到样品架，大大减少了原级 X 射线在反射体和样品上的相干和不相干散射。背景强度 $I_B \propto \sin\varphi(1-R)$，在 $\varphi \leqslant \varphi_c$，反射率 R 很高，R 接近 100%，$I_B \propto 0$，散射本底较常规能量色散 X 射线荧光分析降低了 3 个数量级以上，大大提高了峰背比，获得很低的检出限。对原子序数大于 11 的大部分元素检出限可达到 $10^{-10} \sim 10^{-12}$g。表面分析的检出限可达 $10^9 \sim 10^{11}$ 原子/cm^2。

(2)应用范围广。可测定元素周期表中原子序数大于 11(Na)到 92(U)的所有元素，具有多元素同时测定的能力。可测定的浓度范围宽从常量到微量，工作曲线的线性范围达 3～4 的数量级，可用于生物试样、环境样品、半导体和超纯材料、地质材料、考古文物等中的痕量元素的测定。

(3)试样用量少，为微升或微克级。

(4)由于入射和反射角都很小，穿透深度很浅。除 Na, Mg, Al, Si, P 等轻元素外，基体效应可以忽视。Klockenkamper 等测定了不引起基体效应的样品临界厚度，在临界厚度内比较了水溶液、含盐溶液和动物胶样品中包括 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Sn, As, Hg, Pb, Th 等在内的 25 个生物中微量元素的灵敏度，在含盐溶液和动物胶样品中元素的灵敏度，在实验误差范围内(相对误差分别为 7% 和 8%)，与水溶液中元素的灵敏度是一致的，可以不考虑基体效应[52]。

(5)定量方便。用单一内标可对所有元素进行定量分析。用内标法定量时，无需使用专门的标准物质。如测定人发、皮肤和指甲中的 Tl, As, Ca, Cr, Cu, Fe, Co, Ni, Mn, Pb, K, Rb, Sr, Zn 等 14 种元素，准确称取约 1mg 的头发样品，放入小石英试管中，用 100μL 硝酸溶解，加入适量的 Co 内标，混匀后将样品溶液转移到石英样品架上，烘干后，即可进行 TXRF 分析[53]。

(6)制样简便。溶液一般可直接制样，微米级微粒试样无需完全消化。

缺点是仪器价格贵。

TRXFS 已被用来测定生物样品中的微量元素。Bohlen 等采用冷冻切片制样，避免了费时的样品消解操作和可能的玷污；TRXFS 同时测定了坚果、蘑菇、虾、肺组织中的 20 个微量元素[55]。Knöchel 等从血浆中离心分离出血清，在低温氧等离子体中灰化除去蛋白质基体，内标法测定了血清的微量元素 Fe, Cu, Zn, Ni, Se, Rb 和 Sn，检出限对不同元素在 40～220ng/mL 之间，如果分离 K 和 Ca 等电解质后再进行测定，检出限可降低 10 倍[56]。Ayala 等从蓄电池制造厂接触铅的人员采集血样，加入肝素抗血凝，以 Sr 为内标测定了血中 K, Ca, Ti, Fe, Cr, Cu, Zn, Ni, Pb, Rb 和 Sr，发现血铅的含量为 0.23～0.68μg/mL，明显高于健康人的血铅水平≤0.1μg/mL[57]。Klockenkamper 等测定了金匠和铸造工人肺组织中的微量元素，前者肺组织中的 Se, Pb 和后者肺组织中的 Ti, Cr, Mn, Fe, Ni 的含量明显高于健康人的正常水平[58]。

(二)质子激发 X 射线荧光分析[60,61]

利用原子受质子激发后产生的特征 X 射线的能量和强度来进行物质定性和定量分析的方法，称为质子激发 X 射线荧光分析，简称质子 X 射线荧光分析(Proton Induced X-ray Emission Analysis)。它是 20 世纪 70 年代发展起来的一种高灵敏的痕量元素分析技术。

当样品受到高速质子辐照后，质子与样品中的原子发生库仑散时。质子按一定的几率从原子内层驱逐出一个电子，留下空穴，使整个原子处于不稳定的激发态，位于较高能级的电子随即自发跃入内层空穴，产生 X 射线荧光。用探测器探测和记录 X 射线荧光，根据其能量和强度进行定性和定量分析。在实际分析工作中，多采用相对测定法，即将试样和标样同时进行分析和比较，按下式计算样品中被测元素的含量 W_x

$$W_x = \frac{N_x}{N_s} W_s \tag{4-28}$$

式中，W_s—标样中待测元素的含量；N_s—标样产生的特征 X 射线谱峰的计数；N_x—样品产生的特征 X 射线谱峰的计数。

质子X射线荧光分析仪器由质子源、靶室、X射线能谱分析仪组成。由加速器产生的质子束通过准直和束

流聚焦系统，聚焦成几微米的细束。质子束对准位于其焦面上的样品表面，沿 X 和 Y 轴方向扫描，束斑到达和停留在某一位置时，Si(Li)探测器记录该点产生的 X 射线全谱。计算机处理能谱后，便得到各元素丰度按位置分布的扫描图。质子激发 X 射线荧光分析实验装置示意图如图 4-6 所示。

沙因等用此法采用多层复合吸收片(一层透明胶片，0.2mm 厚涤纶膜 + 一层金云母片，14.7mg/cm + 二层透明胶片，0.4mm 厚涤纶膜)，以 Y 为内标同时测定了兔骨中的 V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn 和 Sr[62]。血样冷冻干燥后，经低温灰化制成薄靶样品，用 PIXE 同时测定了全血中的 P、S、K、Ca、Fe、Ni、Cu 和 Zn[63]。Bos 等将 3.0MeV 的质子束聚焦为 $8\times12\mu m^2$ 的束斑，测量电流控制在 $0.2\sim0.5pA/\mu m^2$ 之间，发样嵌入环氧树脂中，用碳化钨刀切成 $30\mu m$ 的薄片样品，用质子束沿头发断面扫描，测定了头发不同断面痕量元素分布[64]。Shao 等用 HNO_3+HClO_4 或 $HNO_3+HCl+HClO_4$ 消化鱼组织样品，Se 被盐酸肼或亚硫酸肼还原之后，随 Te 共沉淀下来，过滤之后，用 PIXE 测定 Se。Te 同时也用作内标[65]。

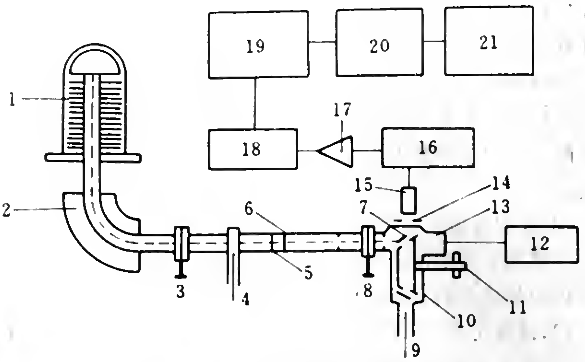


图 4-6　质子激发 X 射线荧光分析实验装置示意图

1—静电加速器；2—磁分析器；3—真空阀门；4—真空泵；5—铝箔；6—石墨准直器；7—靶片；8—真空阀门；9—真空泵；10—靶架；11—靶杆；12—束流积分器；13—法拉第圆筒；14—吸收片；15—Si(Li)探测器；16—前置放大器；17—放大器；18—谱增强器；19—多道分析器；20—计算机；21—打印机

质子 X 射线荧光分析法的优点是：灵敏度高，绝对灵敏度可达 $10^{-16}g$，相对灵敏度可达 $10^{-6}\sim10^{-7}g/g$；可分析的元素范围广，可分析原子序数大于 13 的各种元素；取样量少；准确、迅速；能进行多元素同时测定等。

(三)同步辐射 X 射线荧光法(Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence Spectromentry, SRXRF)[66~68]

1974 年，在同步加速器上发现了同步辐射光(SR)。电子经线性加速器加速至几亿电子伏特后，注入贮存环中，用磁铁供给强大的交流电场，保持电场和磁场同步变化，使在圆周轨道上运动电子不断加速，达到极大的能量。高能电子在贮存环中高速运动时，在强大的磁场偏转力的作用下，在与电子轨道平面垂直的方向上所发射出的一种极强的光辐射，称为同步辐射(SR)。同步辐射是一种理想的多功能激发光源。SRXRF 的特点是：

(1)强度高，稳定性好。强度比通常的 3kW 的 Rh 靶 X 光管发出的 X 射线强度高 3～4 个数量级。

(2)光谱范围宽和连续可调。SR 辐射能在 $10^{-3}\sim100keV$ 连续可调，用不同的单色器可以从连续光谱中准确地分出所需任一波长的单色光，有选择性地激发被测元素。

(3)光束发散角小，准直性好。发散度仅有几毫拉德，是非常聚焦的，可以很小的掠射角激发样品。SR 与全反射能量色散 X 射线荧光谱仪相结合，可以提高峰背比和选择性。

(4)偏振性能好，同步辐射在电子轨道平面上是 100% 线性偏振光。探测器置于电子轨道平面内，与入射辐射成 90°，接受的散射光最小，同步辐射 X 光比非偏振光在探测器上产生的散射光小 10 倍，大大降低了背景，信背比比质子荧光大 5～50 倍，因最小检出量与背景计数平方根成正比，因此可以获得很好的检出限，可以达到 $\mu g/mL$ 和皮克级。表 4-4-8 列出了同步辐射激发能量色散 X 射线荧光(SREDXRF)和中子活化分析(NAA)测定某些元素检出限的比较。

(5)短脉冲发射。脉冲长度约为 100ps，脉冲间隔约为 $1\mu s$，同步辐射 X 光比质子和电子荧光的注入能量小，对样品的热和辐射损伤少，有可能不会使元素浓度进行重新分配，生物样品失去活性，对分析挥发性和生物样品是有利的。

(6)试样用样量少，甚至可以同时测定一根头发中的微量元素及其分布。

SRXRF 法的优点是非破坏性分析方法，在解决某些特殊分析问题方面是很有价值的。同步辐射的缺点是设备昂贵，难于普及。

人发是人体新陈代谢的排泄器官，人发的平均生长速度大约是每月 0.9cm，测定不同生长阶段人发中的微量元素含量可以指示人体内新陈代谢的变化。章佩群等用 SRXRF 法测定了某汞矿区一产妇长约 10cm 头发中沿

长度方向不同部位 Hg 含量的变化，获得了该产妇产前四个月与产后两个半月体内 Hg 含量新陈代谢的动态变化的重要信息[69]，发汞含量在孕期内随产期临近和产后哺乳而逐渐下降，其一种可能是母体中的一部分汞转移给了婴儿。发样用国际原子能机构(IAEA)推荐的方法处理：先用丙酮清洗，再用去离子水清洗 3 次，最后用丙酮清洗，以除去头发表面的污染物。预处理好的发样放置在样品架上。由北京正负电子对撞机 BEPC 提供的 4W1A 束线上能量范围为 3～30keV 的白光为激发源，光束通过限制光束束斑的大小的狭缝后，投射到与光束成 45°放置的能三维移动样品架上的样品上。激发产生的 HgL_α 特征 X 射线由 Si(Li)探测器接收，用 ORTECS-5000 谱仪进行分析记录和计算。徐清等利用北京正负电子对撞机 BEPC 提供的同步辐射，用 SRXRF 测定了产妇单根头发中的 Ca 和 Sr 浓度沿长度方向的分布，距发根不同距离处的 Ca 和 Sr 含量反映了不同时期内人体营养和代谢状况。每隔 5mm 测量一次，总共测量长度为 93mm，获得了产妇产后不同时期内营养和代谢状况的很有价值的资料[70]。

安庆骧等用此法为牛肝标样中 Mn, Cu, Fe, Zn, K, Ca, P, S, Cl 和 Br 等 10 个元素定值，将样品在模具中压成 8mm 的样片，用由北京正负电子对撞机(BEPC)引出的同步辐射束白光和能量范围为 4～25keV 的单色光激发荧光，Si(Li)探测器检测荧光，5000 系统多道谱仪收集数据[71]。

表 4-4-8　SREDXRF 和 NAA 检出限的比较(pg)

元素	SSRL (3GeV, 60mA)	ESRL (3.5GeV, 200mA)	NAA (1×10^{13}中子/$cm^2\cdot s$)
V(K_α)	2.7	10	7.7×10^1
Fe(K_α)	2.7	6.5	2.4×10^5
Cu(K_α)	6.5	5.4	5.3×10^1
Rb(K_α)	6.8	5.0	6.3×10^4
Mo(K_α)	20	5.4	8.2×10^3
Sn(K_α)	120	7.4	2.6×10^4
Sn(L_α)	17	24	—
Ba(L_α)	13	17	1.7×10^3
Tb(L_α)	12	12	1.3×10^5
W(L_α)	19	10	3×10^2
Pb(L_α)	17	10	—

注：本表引自陈远盘，(1990)，分析化学，18(10)，947。

SSRF 美国斯坦福同步辐射设备，ESRF 欧洲同步辐射设备。

七、极谱分析法[9,67]

极谱分析法(Polarography, POL)是伏安法(Voltammetry)的一种，是以被分析溶液中极化电极的电流-电压行为为基础的一类电化学分析方法。当在电解池的工作电极(通常是滴汞电极、负极)与参比电极(通常是甘汞电极)施加的电压达到被测电活性物质的分解电压时，被测物质在负极还原，产生极谱电流。由于工作电极面积非常小，电流密度很大，电极表面附近被测物质的浓度迅速降至为零，此时极谱电流的大小在消除了迁移和对流传质的条件下，完全由被测物质由溶液本体向工作电极的表面扩散的速度决定。由于扩散传质而产生的扩散电流，可用著名的依尔科维奇(Ilkovic)扩散电流方程来描述，该方程是用极谱分析法进行定量分析的基础。所得到的滴汞电极的瞬时扩散电流 i_d(μA)为

$$i_d = 708nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c \qquad (4\text{-}29)$$

式中，n—参与电极反应的电子数；D—扩散系数(cm^2/s)；m—滴汞流量(mg/s)；t—滴汞时间(s)。

平均扩散电流 $\bar{i}_d$(μA)和被测物质的浓度 c(mmol/L)的关系是

$$\bar{i}_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c \qquad (4\text{-}30)$$

式中(4-29)和式(4-30)表明，i_d 和 $\bar{i}_d$ 与被测物质浓度成正比。i_d 和 $\bar{i}_d$ 通常以极谱峰高量度。进行定量分析的方法有标准曲线法和标准加入法。

经典极谱法的缺点是分析速度慢；被测物质的利用效率低，只是它的很少一部分参与电极反应而对响应信号

作出贡献；分辨率低，半波电位相差 100mV 的两个极谱波都分辨不清；检出限受到起因于滴汞电极与溶液界面双电层的充电过程的电容电流 i_c 和来源于溶液中痕量杂质还原产生的残余电流 i_r 的限制。为了克服经典极谱法的限制，发展了以脉冲极谱为代表的多种现代极谱技术，如导数极谱、单扫描示波极谱、交流极谱、方波极谱、催化波极谱等等。

脉冲极谱是在滴汞生长后期汞滴的面积近似恒定的时刻 τ'，才在滴汞电极的直流扫描电压上叠加一次 10～100mV 的方波电压，脉冲持续时间较长，为 5～100ms，每一施加脉冲电压的周期与滴汞的滴下时间同步，在每一个滴汞上只记录一次由脉冲电压所产生的法拉第电流。依脉冲电压施加方式不同，脉冲极谱又分为常规脉冲极谱法(Normal pulse polarography)和微分脉冲极谱法(Differential pulse polarography)，前者所施加的方波脉冲幅度是随时间线性增加的，得到的每个脉冲的电流-电压曲线(i-E 曲线)与经典极谱的 i-E 曲线相似；后者是在直流线性扫描电压上叠加一个等幅方波脉冲，得到的极谱波呈峰形。影响经典极谱检出限的电容电流 i_c 随时间呈指数迅速衰减，噪声电流 i_N 也比极谱法拉第电流 i_f 随时间衰减得快，由于方波脉冲持续时间较长，因此可在 i_c 和 i_N 经 t_1 时间充分衰减之后再记录 i_f，这样就可以消除 i_c 的影响，再用高灵敏度放大器放大电流信号，获得高的信噪比，使检出限比经典极谱法降低 3～5 个数量级，检出限最好可达到 10^{-11}mol/L。脉冲极谱波呈峰形，分辨能力高，可分辨峰电位相差 25mV 的相邻两极谱峰。所需的支持电解质浓度低，约为 0.01～0.1mol/L，可大大降低空白值。抗干扰能力强，前还原物质的量比被测定物质高 4 个数量级也不干扰测定。

常规脉冲极谱的扩散电流

$$i_d = 708nD^{1/2}m^{2/3}\tau'^{1/6}\theta^{1/2}c \tag{4-31}$$

式中，$\theta=\tau'/t_1$；τ'—加入脉冲之前的等待时间；t_1—加入脉冲到采样电流的时间；其它符号的意义同式(4-29)。

由式(4-32)和式(4-30)看出，两扩散电流之比近似等于 $\theta^{1/2}$，若 $\tau=3$s、$t_1=40$ms，$\theta^{1/2}=8.66$，即常规脉冲极谱比经典极谱的扩散电流约大 9 倍。

微分脉冲极谱的扩散电流

$$i_p = \frac{n^2F^2}{4RT} - \frac{AD^{1/2}c\Delta E}{\pi^{1/2}(\tau-\tau')^{1/2}} \tag{4-32}$$

式中，F—法拉第常数；R—气体常数；T—绝对温度；ΔE—脉冲振幅。其它符号的意义同式(4-31)。

式(4-33)表明，在 ΔE 很小时，i_p 正比于脉冲振幅 ΔE 和浓度 c。

极谱分析的特点是：有很低的检出限，富集极谱法的检出限可达到 10^{-10}～10^{-12}mol/L；精密度好，相对标准偏差可达到 1%；准确度高，相对误差为 2%～5%；抗干扰能力强，前还原物质浓度可允许比被测物质的浓度大 5×10^4 倍；能进行多元素同时测定；样品能重复使用；应用范围广。

八、阳极溶出伏安法

阳极溶出伏安法(Anodic stripping voltammetry, ASV)是将电化学富集与测定相结合的一种分析方法，先将被测物质通过阴极还原富集在一个固定的微电极上，再以一定速度由负向正电位方向扫描溶出，根据溶出曲线进行测定。富集是一个控制阴极电位的电解过程，使样品中的被测物质得到充分的利用，大大提高了法拉第电解电流。采用微分脉冲极谱等现代极谱技术溶出，有效地消除充电电流，故阳极溶出伏安法可以达到很高的信噪比，检出限可达到 10^{-10}～10^{-11}mol/L。用于电解富集的电极有悬汞电极、汞膜电极和固体电极。富集电位一般比半波电位负 100～300mV，同时搅拌溶液以获得较高的传质速度。阳极溶出产生很大的氧化电流，使用悬汞电极时，峰电流 i_p 为

$$i_p = Kn^{2/3}D_0^{2/3}\omega^{1/2}\eta^{-1/6}D_R^{1/2}v^{1/2}rtc_0 \tag{4-33}$$

式中，K—比例系数；n—参与电极反应的电子数；D_0—被测物质在溶液中的扩散系数；ω—电解富集时的搅拌速度；η—溶液粘度；D_R—被测物质在汞滴内的扩散系数；r—悬汞半径；v—电压扫描速度；t—富集时间；c_0—溶液中被测物质的浓度。

对汞膜电极，峰电流 i_p 为

$$i_p = Kn^2D_0^{2/3}\omega^{1/2}\eta^{-1/6}Av^{1/2}rtc_0 \tag{4-34}$$

式中，A 为汞膜电极的表面积，其它符号同式(4-33)。由式(4-33)和式(4-34)可见，在一定实验条件下，峰电流 i_p

与溶液中被测物质的浓度 c_0 成正比。

阳极溶出法的优点是样品得到充分的利用，检出限最好可达到 10^{-12}mol/L，能进行多元素同时测定。

与阳极溶出法相应的还有阴极溶出伏安法，它是利用电极本身电化学氧化生成 Hg^{2+} 和 Ag^+，与被测的阴离子如卤素离子生成难溶化合物，富集于电极表面，然后将电极向负电位扫描溶出，得到阴极溶出伏安曲线。阴极溶出伏安法用来测定阴离子。

张佛珍等用阳极溶出法测定了人发中的微量元素[68]，在45℃将发样在1%洗涤剂中浸泡30min，用水清洗干净，在70℃烘干，称取0.3g发样，用3.3mL混酸 H_2SO_4 + $HClO_4$(3:4 V/V)消化液，100μL 5%钼酸铵催化剂，在230℃消化。消化液转入电解池中，通氮搅拌，在脉冲极谱仪上于 -0.2V 电积 3～5min。再在 +0.4～+1.7V扫描记录阳极溶出峰。胡昭华等在 HAc-NaAc-NH_4Cl 支持电解质中，用旋转玻璃汞膜电极测定了人发中的 Zn，Cd，Pb 和 Cu[69]。

九、电感耦合等离子体-质谱分析

在各种等离子体质谱，如直流等离子体-质谱(DCP-MS)、微波诱导等离子体-质谱(MIP-MS)、电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)中，以 ICP-MS 应用最广。

电感耦合等离子体(Inductively Coupled Plasma, ICP)作为质谱分析(Mass Spectrometry, MS)的离子源，具有非常诱人的分析特性[70]：在常压下引入试样；有很高的温度，可使试样完全蒸发、解离和很高程度的电离，产生的主要是一价离子，且离子的能量分散小；离子源处于低电位，可使用简单的质量分析器。通过一个接口，将等离子气体的高温(5 000K)、较高的压力(10^5Pa)与质谱计的常温、高真空进行匹配。电感耦合等离子体质谱仪由电感耦合等离子体、质谱计和两者的接口三部分组成。ICP-MS 的接口结构原理示意图如图 4-7 所示。

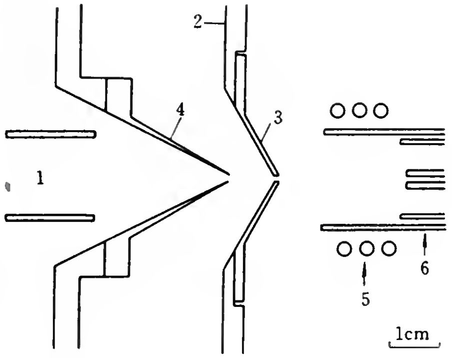


图 4-7 ICP-MS 仪接口结构原理示意图
1—收集电极；2—水冷前板；3—分离锥；4—取样锥；5—负载线圈；6—ICP 焰炬

关于电感耦合等离子体的形成机理可参见第三节和文献[9]。ICP 在大气压下工作，质谱计在 1mPa 或更低的压强下工作。接口的水冷采样锥的锥尖插入等离子体的中心，减压至 100～400Pa，由于压差，驱使部分等离子体经过采样锥由常压区进入低压区，并在锥孔后的空间产生超声喷射形成激波。当锥尖口径与等离子体的粒子平均自由程 λ 之比大于 100 时形成连续流(λ 约为 1.5μm，因此允许使用最小的孔径为 150μm，通常所用的锥尖孔径为 0.5～1mm)。分离锥安放在采样锥的后面，锥尖孔径为 0.5～1.5mm，处于激波内。很小一部分的等离子体穿过分离锥的锥口，进入质谱计的真空系统，迅速膨胀。由于穿越锥尖的时间约为 1μs，而某些分子、离子的结合反应比较慢，等离子体的成分很少改变，从而获得成

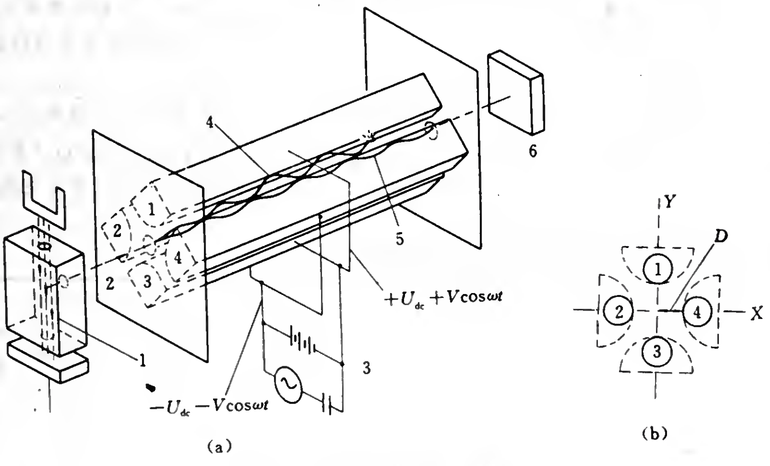


图 4-8 四极滤质器原理示意图
(a)四极分析器；(b)四极杆排布
1—离子化源；2—离子束；3—直流和交流电压；4—非共振离子；5—共振离子；6—离子收集器

分比较稳定的试样气流。在质谱计中，离子透镜系统将呈膨胀云形式的离子收集起来，聚焦成圆柱形离子束。此时离子的平均能量为 0～30eV，能量分布的半高宽约为 5eV，很适合用四极滤质器进行质量分析。四极滤质器由固定在正方形四个角上的四根平行的双曲线形或圆柱形金属杆构成，它们成对角线交错地连接为两对，在两对相接的金属杆之间分别同时施加符号相反的 $(U_{DC}+V)$ 和 $-(U_{DC}+V)$ 电压（参见图 4-8）[71]。

进入电极空间的正离子被瞬间带正电的金属极杆所排斥，为带负电的金属极杆所吸引。离子在时刻 t 在极杆间任意一点所受到的电压 E 等于外加直流和交流电压之和

$$E=\frac{(x^2+y^2)(U_{DC}+V\cos\omega t)}{D^2} \tag{4-35}$$

式中，x，y—离子在垂直于极杆平面上的坐标；D—极杆内缘与极杆空间中心的距离；U_{DC}—外加直流电压；V—外加交流电压的振幅；ω—外加交流电压的频率。

带电离子受到的电场力等于电荷与电压的乘积除以离子在电压作用下移动的距离，带电荷 Z 的离子在 x 和 y 方向上受到的电场力分别为

$$F_x=-Z\frac{dE}{dx}=-Z\frac{(U_{DC}+V\cos\omega t)2x}{D^2} \tag{4-36}$$

$$F_y=-Z\frac{dE}{dx}=-Z\frac{(U_{DC}+V\cos\omega t)2y}{D^2} \tag{4-37}$$

根据力的定义，力等于质量乘加速度，加速度等于距离对时间的二阶导数，有

$$F_x=ma_x=m\frac{d^2x}{dt^2} \tag{4-38}$$

$$F_y=ma_y=m\frac{d^2y}{dt^2} \tag{4-39}$$

将式(4-38)和式(4-39)代入式(4-36)和式(4-37)，整理后得到

$$\frac{d^2x}{dt^2}=-\frac{Z}{m}\frac{(U_{DC}+V\cos\omega t)2x}{D^2} \tag{4-40}$$

$$\frac{d^2y}{dt^2}=-\frac{Z}{m}\frac{(U_{DC}+V\cos\omega t)2y}{D^2} \tag{4-41}$$

由式(4-40)和式(4-41)可知，带电离子运动是其 Z/m 的函数。由于金属极杆对的正、负电位不断改变，离子依据 Z/m 沿不规则的振荡路径运动，只有一种质量的离子能够完全通过滤质器，到达出口小孔并为通道式电子倍增管所检测，其它质量的离子撞击在带电的电极上，放电后被滤除。保持 U_{DC}/V 不变，改变 ω，或固定 ω 不变，改变 U_{DC}/V，均可实现各种质量的离子扫描。所得到的脉冲信号经过放大器和鉴频器，最后输入数据处理系统，得到完整的质谱图。根据质谱图可以进行定性分析，组成元素的每个特定的同位素离子给出的信号强度与样品中该元素的浓度成正比，据此可以进行定量分析。

四极滤质器体积小，扫描速度快，操作简便，其极限分辨率可达 2 000，典型的分辨率为 700，可检测的 m/Z 上限大约为 1 200。ICP-MS 是一种高灵敏度痕量分析方法，检出限低，许多元素的检出限达到 0.1ng/mL（参见表 4-4-9）；测定精度好，相对标准偏差可达 1%～2%；线性动态范围宽，达几个数量级；具有多元素同时测定的能力，能测定同位素。

表 4-4-9　ICP-MS 测定各元素检出限(ng/mL)

元素	检出限	元素	检出限	元素	检出限	元素	检出限	元素	检出限
Li	0.09	V	0.03	Sr	0.03	Ba	0.03	Yb	0.08
Be	0.03	Cr	0.01	Y	0.05	La	0.01	Lu	0.01
B	0.37	Mn	0.03	Zr	0.03	Ce	0.01	Hf	0.01
F	110	Co	0.01	Mo	0.04	Pr	0.01	Ta	0.05
Mg	0.13	Ni	0.04	Ru	0.06	Nd	0.045	W	0.05
Na	0.12	Cu	0.02	Ag	0.03	Sm	0.03	Pt	0.06

续表

元素	检出限	元素	检出限	元素	检出限	元素	检出限	元素	检出限
Al	0.16	Zn	0.01	Cd	0.03	Eu	0.015	Au	0.06
Ca	6.2	Ga	0.03	In	0.06	Gd	0.05	Hg	0.02
Sc	0.07	Ge	0.02	Sn	0.06	Tb	0.01	Pb	0.01
P	20	As	0.04	Sb	0.05	Dy	0.035	Bi	0.05
S	100	Se	0.79	Te	0.08	Ho	0.01	Th	0.02
Cl	1	Br	1	I	0.01	Er	0.035	U	0.01
Ti	0.07	Rb	0.08	Cs	0.02	Tm	0.01		

注:本表根据化工百科全书.第四卷;北京,化学工业出版社,1993,表 1.1 和 F. Adams, R. Gijbels, R. Van Grieken 主编,祝大昌译,无机质谱法,上海,复旦大学出版社,1993,表 6.4 编制而成。

Vandecasteele 等以 0.14mol/L HNO_3 稀释血清 5～10 倍,以 In 为内标,用 ICP-MS 测定了血清中的 Li, B, Fe, Co, Cu, Zn, Rb, Br, Mo, Sn, I, Cs, Ba, Bi 等。用标准物质进行质控,测定结果与保证值一致[72]。

十、中子活化分析[73]

活化分析(Activaion Analysis, AA)是基于测量放射性核素核辐射的一种核分析方法,是一种绝对分析方法。根据所应用的核反应类型,活化分析可分为三类:中子活化分析、γ 光子活化分析和带电粒子活化分析。

中子活化分析(Neutron Activation Analysis, NAA)利用的主要核反应有(n, γ),(n, α)和(n, p)。γ 光子活化分析的主要反应是(γ, n)。对于原子序数小的轻元素,(γ, p)反应也是重要的。γ 光子活化分析法测定 C, N, O, F 和某些中等质量元素和重元素如 Fe, Ti, Zr, Tl, Pb 等,具有相对高的灵敏度。带电粒子活化分析利用的核反应有(p, n)(d, n),(d, p),(α, n),(H^3, p)(H^3, n)等,它的特点是:带电粒子的射程有限,引起的核反应基本上发生的试样的表面,适于做表面分析和轻元素的活化分析。

中子活化分析在各种活化分析方法中应用最广,$E \approx 0.25$eV 的热中子反应几乎都是(n, γ),反应截面 σ 一般度比较大,且很少有副反应,因此,热中子活化分析,特别是反应堆热中子活化分析,由于供给的中子流量大,灵敏度高,是测定痕量元素的有效手段。

当用核辐射照射靶元素时,引起核反应,产生放射性核素。放射性核素不断发生衰变,经过 t'时间后测定的放射性强度 A_t 为

$$A_t = 6.023 \times 10^{23} \theta\varphi\sigma \frac{W}{M}(1 - e^{-693t/T_{1/2}}) e^{-693t'/T_{1/2}} \tag{4-42}$$

式中,θ—靶核的天然丰度;φ—核辐射粒子的通量;σ—核反应截面;W—靶元素的质量;M—靶元素的原子量;t—核辐射粒子对样品的辐照时间;t'—辐照结束后到开始测量放射性之间经历的时间;$T_{1/2}$—半衰期。

式(4-42)是进行活化分析的基本关系式。由式(4-42)可以看到,放射性强度 A_t 与试样中靶元素的质量 W 成正比。活化分析虽是一种绝对分析方法,但由于放射性绝对测量比较困难,通常采用相对测量法,即将已知含量为 W 的标样与被测试样在相同的条件下进行辐照和放射化学处理后,在相同的测量条件下分别测定标样和试样中被测放射性核素的放射性,再根据式(4-43)计算每克试样中被测元素的含量 x(g),

$$x = \frac{C_{st'} W_x}{C_{xt'} W_s} \tag{4-43}$$

式中,$C_{st'}$—t'时刻标样中被测放射性核素的计数率;$C_{xt'}$—t'时刻试样中被测放射性核素的计数率;W_s—标样的重量(g);W_x—被测试样的重量(g)。

活化分析的特点是:分析灵敏度依元素而异,对大多数元素的灵敏度为 $10^{-6} \sim 10^{-14}$g;选择性高,各元素生成的放射性核素具有其特征的半衰期和辐射能量;精密度和准确度好,精密度一般为 ±5%,有时可以达到 ±1%;有时不需要进行化学处理,实现无破坏分析,即使分离也不需定量分离,且不必担心玷污,因此操作简便,能进行多元素同时测定;分析设备复杂和价格贵;分析周期长。活化分析是测定各种物料中痕量元素的有效手段。表 4-4-10 是活化分析与一些常用痕量元素分析方法特性的比较[74]。关于中子活化分析的测定下限,参见表 4-5-3。

表 4-4-10　活化分析与一些常用痕量元素分析方法特性的比较

分析方法	灵敏度(g)	精密度	准确度	最小取样量(g)	玷污情况	分析速度
活化分析	$10^{-6}\sim10^{-14}$	高	高	0.010	无	几秒～几周
原子吸收光谱	$10^{-10}\sim10^{-14}$	高	高	5.0×10^{-5}	有	分
分光光度法	10^{-9}	中	中	1	有	小时
火焰光度法	10^{-6}	高	高	0.020	有	分
荧光光度法	10^{-11}	高	高	1	有	小时
质谱法	10^{-15}	中	中	1.0×10^{-5}	有	分
极谱法	10^{-9}	高	中	1	有	小时
原子发射光谱	10^{-10}	低	低	1×10^{-5}	有	小时
容量法	10^{-9}	高	高	1	有	小时
X 射线荧光光谱	10^{-9}	高	中	1	无	小时

注：本表摘自中国大百科全书，化学Ⅰ．北京，中国大百科全书出版社，1989，495 页。

韦伟悦等测定了产妇及其婴儿头发中的汞，产妇发样取自脑后枕部紧贴头皮处，发长 10cm，婴儿发样取自婴儿出生后 1～2 天内全脑发。发样按 IAEA 推荐方法用丙酮、超净水、丙酮依次清洗后，自然晾干。用不锈钢剪刀剪成 2～3mm 长，用聚乙烯薄膜和铝箔包好，在反应堆中于中子流量$(4\sim5)\times10^{13}n/cm^2\cdot s$下照射 30min，冷却三天后测量$^{197}Hg$。获得孕妇发汞随怀孕时间的分布，发现孕妇发汞有随怀孕时间增加而逐渐减少的趋势，汞逐步转移到了胎盘，婴儿发汞平均值比其母亲发汞值高 12%[79]。侯玉林等同时测定了人发中 Ca, Mg, Mn, Se, Fe, Al, Cu, Zn, As, Cr, Br, Cl, I, Na, S, Co, Sb, Sc 和 K 等 19 个元素，并根据测定结果探讨了北京房山区人发中微量元素含量变化与某些呼吸道疾病的关系[80]。侯玉林等测定了肿瘤小鼠毛、脑、心、肝、肾、肺、肌肉和肿瘤等 8 种组织中的 Br, Ca, Cl, Cu, I, K, Mg, Mn, Na, S 和 V 等 11 种元素。样品采自纯系 BALB/C 雄性正常荷瘤小鼠的脑、心、肝、肾、肺整个器官，肌肉取自小鼠的二后肢。干样包于聚乙烯薄膜中，在中子流量$5\times10^{11}n/cm^2\cdot s$下照射后测量。整个分析时间为 15～25min，方法快速方便[81]。特别是王海婴等开发了一种简单有效的中子辐照装置，能完成多元素放射性记录、分析的多道脉冲幅度分析系统，可以直接原位测量正常人和骨质疏松患者小腿中 Ca, P 元素，人体所受到的放射性剂量是安全的，这种体内中子活化分析对骨质疾病的诊断具有十分重要的意义[82]。柴之芳在综述中评述了近四年来国内学者在应用活化分析法测定生物样品的工作[83]。

十一、毛细管电泳[84～86]

电泳是带电粒子在外加电场作用下向电极移动的现象。电沉积、电镀与电泳分离等都涉及电泳现象，但电沉积、电镀的主要作用是电极反应，而电泳分离则是基于粒子移动速度的不同，不涉及电极反应。在分析中通常所讲的电泳是指电泳分离。

一个静电荷为 Q 的带电粒子在电场强度为 E 的电场中所受到的力 F 为

$$F=Q\times E \tag{4-44}$$

对于一个球形带电粒子在电场中运动所受到的阻力 F'，根据 Stocke 定律

$$F'=6\pi\eta rv \tag{4-45}$$

式中，r—带电粒子的半径；η—介质的粘度；v—带电粒子的泳动速度。

在达到平衡的条件下，$F=F'$。根据式(4-44)和式(4-45)，得到

$$u=\frac{v}{E}=\frac{Q}{\pi\eta r} \tag{4-46}$$

式中，u 为电泳迁移率(亦称淌度)，是指在单位电场强度作用下单位时间内移动的距离，表征带电粒子的泳动速度。由式(4-46)可以看到，带电粒子在特定的介质中在一定电场强度作用下的泳动速度取决于其所带电荷和形状。当电解质溶液与石英毛细管接触时，在 pH>3 时硅胶表面带负电，水合阳离子荷正电，形成双电层，产生电位差。当施加高电压时，一方面是水合阳离子向负极泳动，另一方面是带电粒子层引起溶液在毛细管内整体向负

极移动，产生电渗流。由于不同物质所带电荷不同，或者虽所带电荷相同但荷质比不同，在电场中的泳动速度不同，试液中各组分在电场的作用下在毛细管中泳动一定距离之后便得到分离。带正电的阳离子泳动方向和电渗流的方向一致，最先流出，接着是中性离子，最后是阴离子。由此可见，毛细管电泳(Capillary Electrophoresis, CE)是以高压电场为驱动力和毛细管为分离通道，基于溶液中被测各组分之间的泳动速度的差异而实现分离的一类技术。毛细管电泳装置的原理示意图如图 4-9 所示。

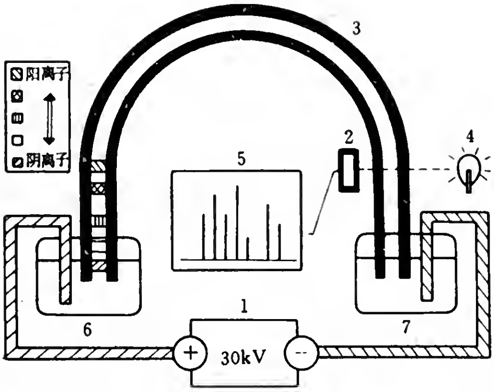


图 4-9 毛细管电泳装置的原理示意图
1—高压电源；2—缓冲液和样品；3—液冷温控毛细管；4—检测器；5—数据采集和处理；6—缓冲液

高压电源提供电泳分离的驱动力。液冷毛细管是为了消除电解质产生的焦耳热所引起的谱带展宽、重现性和柱效下降。缓冲液是提供合适的电泳分离的介质。检测器用来检测分离之后的各个组分，可用光学、电化学或质谱等方法进行检测。文献中对各种检测器的检测灵敏度报道的数据不很一致，表4-4-11和表4-4-12分别列出了各种电泳检测方法的灵敏度和各种检测器的检出限。

表 4-4-11 各种电泳检测方法的灵敏度(mol/L)

检测方式	灵敏度	检测方式	灵敏度
直接吸收法	$10^{-5}\sim10^{-6}$	电导法	$10^{-5}\sim10^{-7}$
间接吸收法	$10^{-4}\sim10^{-5}$	伏安法	$10^{-8}\sim10^{-9}$
普通荧光法	$10^{-7}\sim10^{-8}$	放射化学	$10^{-9}\sim10^{-11}$
激光诱导荧光	$10^{-9}\sim10^{-12}$	化学发光	$10^{-7}\sim10^{-8}$
激光间接荧光	$10^{-6}\sim10^{-7}$		

注：本表引自文献：马明生、韩慧婉、刘国诠。色谱，1995，13(4)；257。

毛细管电泳有多种形式，如胶束电动毛细管电泳、毛细管凝胶电泳、毛细管等电聚焦电泳、毛细管等速电泳及毛细管电色谱等。

毛细管电泳结合了电泳的高分辨能力与高效液相色谱的高分离速度。在高效液相色谱中，采用压力驱动导致色谱柱中的流体呈抛物线流型，引起谱带展宽，而在毛细管电泳中，电渗驱动流体呈塞式流前移，不引起溶质区带扩散，不存在死体积，具有极高的分辨率。柱效达到理论塔板数 10^6/m 甚至更多。毛细管电泳的检出限很低，检测器的灵敏度很高；进样量小至纳升级；分离速度快，分离时间一般小于 10min。

表 4-4-12 各种电泳检测器的检出限(mol/L)

检测器类型	检测限	检测器类型	检测限
紫外检测器		质谱检测器	$10^{-5}\sim10^{-9}$
普通	$10^{-4}\sim10^{-6}$	电化学检测器	
轴向照射	$10^{-6}\sim10^{-8}$	电导	$10^{-7}\sim10^{-8}$
Z 型	$10^{-6}\sim10^{-7}$	安培	$10^{-7}\sim10^{-9}$
多次反射池	$10^{-6}\sim10^{-8}$	激光类检测器	
二极管阵列	$10^{-4}\sim10^{-6}$	激光热透镜	$10^{-5}\sim10^{-8}$
荧光检测器		激光诱导毛细管振动	10^{-7}
普通	$10^{-5}\sim10^{-8}$	激光拉曼	$10^{-5}\sim10^{-7}$
激光诱导荧光	$10^{-7}\sim10^{-9}$	化学发光检测器	10^{-9}
包层流池	$10^{-9}\sim10^{-12}$	折射检测器	$10^{-5}\sim10^{-7}$
二极管阵列	$10^{-5}\sim10^{-7}$	同位素检测器	$10^{-7}\sim10^{-9}$
电荷耦合器件	$10^{-9}\sim10^{-12}$		

毛细管电泳在有机化合物和生物大分子分离方面获得了广泛的应用，而在无机金属离子的分离方面的文献则较少[87]。用毛细管电泳分离金属离子时，由于金属离子的淌度较大，高电荷、小质量的金属离子淌度差异小，在一般毛细管电泳条件下不能有效分离，通常要通过形成配合物或离子对，以扩大各金属离子之间的泳动速度上的差异，以利于实现分离。何金兰等加入 15mmol/L 的乳酸为络合剂，以十二烷基三甲基溴化胺抑制毛细管壁对流质的吸附(加入量为 50μg/mL)，加入 15mmol/L 的萘磺酸钾作金属离子间接吸收的探针，在 254nm 检测吸收，在 pH=4.5 于 5min 内实现了 Na^+，Ca^{2+}，Mg^{2+}，Cd^{2+}，Pb^{2+}，Ni^{2+}，Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的基线分离[88]。最近，黄波等将内径为 50μm 的电泳毛细管经刻蚀插入内径为 530μm 的反应管，用内径为 120μm 的试剂管通过聚四氟乙烯三通将试剂引入反应管，用光电倍增管通过反应管检测窗检测金属催化鲁米诺-H_2O_2 反应发出的化学发光强度。在 8min 内实现了 Co^{2+}，Cu^{2+}，Ni^{2+}，Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 的分离，测定上述各离子的检出限分别为 20、2、80、740 和 100amol。所开发的化学检测器的检出限得到了 10^{-13}mol/L[89]。吴家泉等检测了稀土元素[90]，先用肌酸酐处理毛细管，使肌酸酐沉积在毛细管壁的活性中心上，达到吸附平衡的稳定值，减少管壁吸附对样品测定的影响。在肌酸酐和配合对离子 α-羟基丁酸组成的电解质缓冲液中，在 pH=4.0、肌酸酐浓度为 0.03mol/L、α-羟基丁酸浓度为 4×10^{-3}mol/L 的条件下，实现了稀土离子的分离和内标法紫外光度间接测定。配合对离子 α-羟基丁酸的加入，改善了稀土离子之间分离效果。

十二、离　子　色　谱[91]

离子色谱(Ion Chromatography, IC)是 20 世纪 70 年代发展起来的一种液相色谱新技术。它与传统的离子色谱不同，是将高效分离柱与抑制型电导检测器结合在一起的一种柱色谱技术。

由于样品中各组分在固定相和流动相之间的分配系数不同，使得各组分的谱带移动速度有差异。当样品从色谱柱一端加入，用淋洗液冲洗色谱柱时，各组分在两相中反复进行分配，按先后次序随流动相从柱的另一端流出，从而达到彼此分离的目的。相邻两组分色谱峰之间分离的程度可用分离度 R_s 来表征

$$R_s=\frac{2(t_{r2}-t_{r1})}{W_1+W_2} \tag{4-47}$$

式中，W_1—前一个色谱峰的基线宽度；W_2—随后色谱峰的基线宽度；t_{r1}—前一个色谱峰的保留时间；t_{r2}—随后色谱峰的保留时间。

当 $R_s=15$ 时，相邻两峰几乎完全分离，称为基线分离。当 $R_s=1.0$ 时，两峰基本上分离，相互重叠通常不大于 3%。在 $R_s=0.8$ 时，两峰相互重叠比较严重；当 $R_s=0.6$ 时，分离程度极差，难以进行定性和定量分析。

根据保留特性进行离子色谱定性分析。定量分析是基于洗脱液中被测组分的浓度与检测器的响应信号(峰高或峰面积)之间正比关系。定量方法有校正曲线法(亦称外标法)和标准加入法。

离子色谱仪由淋洗液和样品储存器和输送系统、分离柱、抑制柱、检测器和数据处理系统组成。分离柱决定了可分离离子的类型和分离的效率。抑制柱作用是将淋洗液转变为低电导组分，以降低背景电导，同时将被测离子转变为其相应的酸或碱，以增强其电导，从而获得高的信噪比。分离阴离子时，选用 H^+ 型强酸性阳离子交换树脂抑制柱，弱酸的碱金属盐作为淋洗剂，通过抑制柱后淋洗液中的弱酸盐转化为弱酸。分离阳离子时，选用 OH^- 型强碱性阴离子交换树脂抑制柱，无机酸作为淋洗剂，通过抑制柱后淋洗液中的强酸转化为水。如果使用低容量离子交换树脂和低电导的淋洗液，可不用抑制柱，可以使用常规的液相色谱仪器，从分离柱出来的洗脱液直接进入检测器检测。检测器中最常用的是电导检测器，它是一种通用型检测器，死体积小，检出限可达 3×10^{-10}g/mL，线性动态范围可达 10^4 数量级，选择性不高，对分子不响应，分析弱电解质不灵敏，不适宜用于使用高浓度淋洗液的场合，较难进行梯度洗脱。安培检测器、紫外/可见检测器和荧光检测器都是选择性检测器，具有很好的选择性，可以使用高浓度淋洗液和采用梯度洗脱技术。紫外/可见检测器有很好的通用性，检出限可达 10^{-10}g/mL，线性动态范围可达 10^5 数量级，应用范围广。荧光检测器的检出限可达 10^{-12}g/mL，主要用于氨基酸和芳香族化合物的检测。安培检测器的检出限为 10^{-12}g/mL，线性动态范围很宽，可达 10^6 数量级。

离子色谱分析具有灵敏度高，一般为 μg/mL～ng/mL 级，通过增加进样量或采用浓缩柱甚至可达 pg/mL 级；选择性好；简便快速；可同时进行多组分测定等优点。

离子色谱的出现是阴离子分析技术的一个重大突破。离子色谱法既可用于无机阴离子分析，又可用于无机阳离子以及有机化合物的分析。

谢能咏等用离子色谱分离-吡啶偶氮基间苯二酚(PAR)法测定了人发中的 Cu, Fe, Ni, Zn, Pb 和 Co 等金属元素[92]。将 1g 发样用 $HNO_3 + HClO_4(15+1)$低温加热消化,除去过剩的 $HClO_4$,因 $HClO_4$ 和 H^+ 干扰以后的测定。用去离子水将消化物稀释和定容至 25mL。进样 50μL,通过 HPIC-CG-2 保护柱、HPIC-CS-2 分离柱和 MPIC-NG-1 有机捕获柱,用混合淋洗剂(6mmol 柠檬酸 + 3mmol 草酸 + 30mmol 醋酸 + 10mmol 盐酸 + 1.5g/L 硝酸锂,调节 pH=4.00～4.10,加去离子水稀释到 1L)以 1.0mL/min 的流速进行淋洗,淋洗液进入柱后膜反应器,4.00×10^{-4} mol/L PAR 以 0.3mL/min 的流速进入反应器内,与分离后的金属离子反应发色,于 520nm 进行测定。测得各元素的回收率对铅、锌、铜、镍和铁分别为 91.4～97.3、92.5～105.5、85～101.3、95～107.3 和 92.5～106.8%。钴未能检出。

李宗利等用 DX-300 型离子色谱仪,配以 175μL 定量管,Dionex AG4A-SC 保护柱(50×4nm i.d.)和 AS4A-SC 分离柱(250×4mm i.d.)。将含 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)的试液注入定量管中,试液被淋洗液(2.0mmol/L $NaHCO_3$ + 5.5mmol/L $NaCO_3$)带入分离柱,As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)得以分离和先后被洗脱,As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)顺序被 PED-Ⅱ型电化学检测器和 VDM-Ⅱ型分光光度检测器所检测。直流安培方式检测 As(Ⅲ)的施加的电位为 +0.35V。分光光度检测 As(Ⅴ)是由两管路分别加入 Triton X-100 和钼酸铵-硝酸铋-抗坏血酸,基于砷钼杂多酸与铋形成离子缔合物的快速显色反应在 700nm 测定。合适的显色条件是:Triton X-100 的浓度为 0.04%～0.2%;钼酸铵浓度为 0.1%;抗坏血酸浓度为 0.2%～0.4%;酸度为 0.35mol/L HNO_3。实现了 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)的同时测定,至少 5 倍量的 PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-} 不干扰 As(Ⅴ)的测定。测定检出限(2SD)对 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)分别为 2.9μg/L 和 13 μg/L,回收率分别为 97.5%～104%和 93.5%～103%。本法已成功用于废水中 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)的同时测定[93]。

第五节　分析方法的评价

一、评价痕量元素测定方法的基本指标[94,95]

评价分析方法的基本指标是检测能力、可靠性、适用性和经济性。检测能力用检出限表示。测定结果的可靠性用不确定度表示,包括随机不确定度和系统不确定度。分析方法的适用性是指对不同组成的试样和被测组分的含量(浓度)范围的适用性。经济性既要考虑分析仪器设备的一次性投资,又要考虑日常分析的消耗。

(一)检测能力

1. 检出限

检出限是指能产生一个确证在试样中存在被测组分的分析信号所需要的该组分的最小含量或最小浓度。所谓"确证"某组分存在,是指在一定置信概率下肯定它的存在。在测定误差遵从正态分布的条件下,检出限是指能用该分析方法以适当置信度(通常取置信度 99.7%,在有限次测定中该置信度实际上只约为 90%)检出被测组分的最小量或最小浓度。根据 IUPAC 有关检出限的定义,可由检测信号 A_L 来确定与其相应的最小检出量 q_L 或最小检出浓度 c_L

$$q_L(c_L)=\frac{A_L-A_b}{b}=\frac{3s_b}{b} \tag{4-48}$$

式中,A_L—测得试样的信号平均值;A_b—对空白进行足够多次(比如 20 次)测定的信号平均值;s_b—测定"空白"的标准差;b—灵敏度。

2. 灵敏度

灵敏度是指被测组分量或浓度改变一个单位时分析信号的变化量。若 b 为工作曲线的灵敏度,则是指在检出限水平附近低浓度区校正曲线的斜率。由此可见,检出限与灵敏度是密切相关而又有严格区别的两个参数。灵敏度越高,检出限越低,提高灵敏度有利于改善检出限,这是两者互有联系的一方面。两者的区别在于:

(1)检出限与测定噪声是密切联系在一起的,而与被测组分的浓度无关。

(2)检出限是从统计学的角度来定义的,概率意义非常明确。

(3)灵敏度是和信号检测器的增益(比如,施加于光电倍增管的负高压)相联系的,与噪声无关。众所周知,随着灵敏度的提高,噪声也随之增大,而信噪比 S/N 则未必增大,也就是说,灵敏度提高未必能改善检出限。因此,用灵敏度来表示分析方法的最大检出能力并不是合适的。

(4)灵敏度依赖于被测组分的浓度与含量。为了确切起见，在报告灵敏度时，应指明获得该灵敏度的浓度或含量范围。

3. 测定限

测定限是定量分析方法实际可能测定的某组分的下限。它不仅与测定噪声有关，而且也依赖于“空白”值(背景)水平。在一般的情况下，测定限在数值上都比检出限高。但在测定噪声高的情况下，检出限的数值有时比测定限高，在这种情况下，应设法降低测定噪声。只有当分析信号比“空白”值(背景)水平大到一定程度时才有可能清晰地分辨与检测出来。若测得的信背比 $A_L/A_b = k$，代入式(4-48)，得到

$$q_L(c_L) = \frac{(k-1)A_b}{b} \tag{4-49}$$

由式(4-49)知道，当 k 一定时，A_b 越大，则 q_L 与 c_L 越大。由此可见，高的“空白”值(背景)水平会恶化分析方法的检出限，实际可能达到的测定限要比检出限高。1984 年 IUPAC 建议，以相应于 10 倍空白噪声($10s_b$)的被测组分含量或浓度作为分析方法的测定限。

(二)可靠性

可靠性是指用该分析方法测定的结果是准确可靠的。它取决于测定过程中的随机误差和系统误差，随机误差决定了测定结果的精密度，以标准差、相对标准差(又称变异系数)或随机不确定度表示，系统误差决定了测定结果的准确度，以误差、相对误差或系统不确定度表示。

1. 精密度

精密度是指多次重复测定同一量时各测定值之间彼此相符合的程度。它表征测定过程中随机误差的大小，用标准差或相对标准差来量度。精密度同浓度有关，报告精密度时，应该指明获得该精密度的浓度。根据获得精密度的方式不同，分为重复性与再现性，重复性是指在同一实验室由同一分析人员、用同一分析仪器与方法，对同一量相继进行两次重复测定时，两次重复测定值按指定概率的容许差，以 r 表示

$$r = 1.96\sqrt{2}s = 2.83s \tag{4-50}$$

式中，1.96 是置信度为 95% 时的置信系数，$\sqrt{2}s$是两次重复测定值之差的标准差，s 是单次测定的标准差

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(X_i - \overline{X})^2} \tag{4-51}$$

重复性用来检查室内重复测定的精密度。若两次重复测定值之差小于 r，则认为两次重复测定的精密度合格。

再现性是指在任意两个实验室，由不同分析人员、不同仪器，在不同或相同的时间内，用同一分析方法对同一量进行两个单次测定值按指定概率的容许差。它反映了实验室间的系统误差与在重复测定条件下不会存在的其它随机误差，是实验室间测定波动性的量度，以 R 表示

$$R = 1.96\sqrt{2}S_R = 2.83S_R \tag{4-52}$$

式中，1.96 是置信度为 95% 时的置信系数；S_R 是实验室间测定的标准差；$\sqrt{2}S_R$ 是实验室间各一次测定值之差的标准差。再现性 R 用来检查实验室间测定的精密度。若实验室间各测定一次的测定值之差小于容许差 R，则认为测定的精密度合格。

2. 准确度

准确度是表示在一定测定精密度条件下多次测定平均值和被测定的(约定)真值相符合的程度。它表征系统误差的大小，通常用绝对误差或相对误差表示。按其性质可分为可定系统误差与未定系统误差。前者的大小与方向可以估计，可通过用修正值校正方法来消除，后者的大小与方向不能确切地掌握，用不确定度来估计。不确定度是对被测定的(约定)真值所处量值范围的评定。系统误差按其表现形式与出现的规律可分为固定系统误差、线性系统误差与周期性系统误差。固定系统误差产生固定的偏倚。线性系统误差产生相对偏倚，测定的偏差与被测定物质浓度或测定时间有线性关系，使每次测定结果按固定的百分比增加或减少某一个量，比如测定偏差随被测定物质浓度增大而增大。周期性系统误差使测定值呈周期性变化，测定偏差的符号有规律性的交替变化。系统误差的存在与否及其大小，可以实验方法和统计方法进行检验。

在分析测试中，经常用标准物质或控制样进行回收试验，来检查一个分析方法或一个分析结果是否有固定偏倚。当没有标准物质或控制样时，用标准分析方法进行对照试验来进行检验，当既无标准物质或控制样，又无标准分析方法时，通常用加标回收实验来检验。但是应该指出的是，当回收率随被测组分含量或浓度而改变时，不

能将在某一特定含量或浓度测得的回收率,随便用来估计未经检验的其它的含量或浓度区的回收率。对于相对偏倚的检验,可用几个不同浓度的试样进行试验,然后对测试数据进行回归分析,即建立测定值 y 与已知值 x 的一元线性回归方程 $y = a + bx$,式中截距 a 是与浓度 x 无关的常数,反映了固定系统误差引起的固定偏倚;当固定偏倚不存在时,$a = 0$。若不存在固定偏倚,测定值 y 等于已知值 x,斜率 $b = 1$。如果 $b \neq 1$,表示测定值 y 将随被测定组分的浓度 x 改变而改变,故 b 反映了线性系统误差引起的相对偏倚的大小。因此,只要检验 a 是否显著地偏离于 0,b 是否显著地偏离于 1,就可以判断分析结果中是否有固定偏倚与相对偏倚。

对系统误差是否进行校正,需视具体情况而定。众所周知,校正了偏倚,固然可以提高测定的准确度,但在校正偏倚的过程中由于误差的传递与积累,却降低了测定结果的精密度,致使测定结果的不确定度增大。因此,当测定的精密度很差时,校正偏倚不仅不能减少测定结果的不确定度,反而会增大测定结果的不确定度。另一个值得注意的问题是,不同类型试样引入的系统误差不同,因此,对一类试样求得的校正值,不能随便应用来对其它类型试样的测定结果进行校正。即便是同一类试样,在不同浓度求得的校正值也未必是相同的,因此,使用校正值应该谨慎。

3. 不确定度

随机不确定度是对由随机误差所引起的被测定的真值不能肯定的误差范围的一种评定,测得平均值的随机不确定度以 Δ_r 表征

$$\Delta_r = \pm \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{p}\Delta_i^2} \tag{4-53}$$

式中,n—得到平均值 $\bar{x}$ 所进行的测定次数;p—影响测定值 x 的因素数;Δ_i—每个独立测定值 x_i 的随机不确定度,$\Delta_i = tS_i$;t—置信系数;S_i—测定 x_i 的标准差。

系统不确定度是对由系统误差所引起的被测定的真值不能肯定的误差范围的一种评定,测得平均值的系统不确定度以 Δ_s 表征

$$\Delta_s = \sqrt{\sum_{i=1}^{p}\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}e_i\right)^2} \tag{4-54}$$

式中,e_i—每个独立测定值 x_i 的系统误差;$\frac{\partial f_i}{\partial x_i}$—直接测定值 x_i 的系统误差传递系数。

测定结果的总不确定度 Δ,根据误差传递公式,由整个分析测试过程中随机不确定度 Δ_r 与系统不确定度 Δ_s 的极限值合成

$$\Delta = \sqrt{\Delta_r^2 + \Delta_s^2} \tag{4-55}$$

从误差合成的角度考虑,减少总不确定度最有效的方法是采取措施减少最大误差源的影响,提高测定精密度最差的那个测定量的精密度。

(三)适用性和经济性

分析方法的适用性是指它所适用的被测组分的含量(浓度)范围,也指对不同组成试样的适用性。对被测组分的含量(浓度)范围的适用性,通常用工作曲线的线性范围来衡量;对不同组成试样的适用性,通常用分析方法的抗干扰能力来说明,或者直接用不同组成的试样检验。

经济性既要考虑分析仪器设备的一次性投资,又要考虑日常分析的消耗。

二、各种分析方法的特点和应用范围

由于文献中各种分析方法的特性参数都是在特定的条件下针对特定的试样得到的,它们各自的测定条件彼此之间常常并不是严格可比的,同一分析方法对不同类型的试样中同一元素所得到的特性参数也有不可忽视的差异,而且各文献所引用的数据也不完全一致,因此,要严格地对各种分析方法进行比较是困难的。况且,随着科学技术的发展,各种分析方法不断得到改进和完善,分析方法的特性参数不时有所变化,据统计,在 40～60 年代,分析方法的检出限平均每 10 年下降 4 个数量级;在 60～80 年代,平均每 10 年下降 2 个数量级[96],因此各文献所引用的数据具有时间性,尽管如此,从所引用的数据仍可大致上看出各种分析方法的基本特点。表 4-5-1 和表 4-5-2 分别列出了某些分析方法相对检出限(g/mL)和绝对检出限(g)。表 4-5-3 列出了某些分析方法测定限[97]。

表 4-5-1　某些分析方法相对检出限的比较(g/mL)

分析方法	检出限	分析方法	检出限
分光光度法	$10^{-6} \sim 10^{-9}$	X 射线荧光光谱	$10^{-5} \sim 10^{-8}$
荧光分析法	$10^{-8} \sim 10^{-11}$	质谱分析法	$10^{-6.5} \sim 10^{-10}$
火焰原子吸收法	$10^{-3.5} \sim 10^{-8}$	直流极谱法	$10^{-5} \sim 10^{-7}$
石墨炉原子吸收法	$10^{-6.5} \sim 10^{-12.5}$	示波极谱法	$10^{-6} \sim 10^{-9}$
火焰原子荧光法	$10^{-4} \sim 10^{-11.5}$	催化极谱法	$10^{-6} \sim 10^{-11.5}$
非火焰原子荧光法	$10^{-7} \sim 10^{-14}$	脉冲微分极谱法	$10^{-7} \sim 10^{-11}$
发射光谱摄谱法(电弧)	$10^{-4.5} \sim 10^{-8}$	溶出伏安法	$10^{-8} \sim 10^{-13}$
发射光谱摄谱法(火花)	$10^{-6} \sim 10^{-9}$	离子选择电极	$10^{-5} \sim 10^{-6}$
发射光谱摄谱法(火焰)	$10^{-4.5} \sim 10^{-10}$	放化分析	$10^{-8.5} \sim 10^{-14.5}$
发射光谱光电法(ICP)	$10^{-6.5} \sim 10^{-11}$	中子活化分析	

注：此表引自文献：张月霞，冶金分析，1993，13(4)，45。

表 4-5-2　某些痕量分析方法的绝对检出限(g)

分析方法	检出限	分析方法	检出限
X 射线荧光光谱(XFS)	10^{-7}	质子诱导 X 射线荧光光谱(PIXE)	10^{-13}
分光光度法(SP)	10^{-8}	中子活化法(NAA)	10^{-14}
分子荧光光度法(MF)	10^{-9}	加速器质谱(AMS)	10^{-16}
溶出伏安法(SV)	10^{-10}	二次离子质谱(SIMS)	10^{-16}
火焰原子吸收光谱(FAAS)	10^{-10}	同步加速器 X 射线荧光光谱(SXRF)	10^{-17}
原子发射光谱(AES)	10^{-10}	激光电离质谱(LIMS)	10^{-18}
ICP-原子发射光谱(ICP-AES)	10^{-11}	激光共振电离质谱(RIMS)	10^{-20}
石墨炉原子吸收光谱(GFAAS)	10^{-12}	激光共振电离光谱(RIS)	10^{-22}
火花源质谱(SSMS)	10^{-12}	激光荧光光谱(LIF)	10^{-22}
ICP-质谱(ICP-MS)	10^{-12}		

注：此表引自文献：程介克、刘锦春、江祖成，痕量分析，化学工业出版社，1993，31 页。

表 4-5-3　某些分析方法对各元素的测定限(μg/mL)

元素	SP	FAAS	GFAAS	AFS	ICP-AES	XRF	MS	NAA	OP	PP	SV
Ag	0.05	0.07	0.000 4	0.001	0.02	4	0.02	0.000 2		0.2	0.000 01
Al	0.01	1	0.004	0.5	0.01	5	0.002	0.003	0.005	0.000 1	0.002
As	0.05	0.2	0.004	0.8	0.2	1	0.006	0.002	0.02	0.004	0.002
Au	0.04	0.3	0.001	0.02	0.1	2	0.02	0.006		0.005	0.001
B	0.002	45	0.2		0.01	1	0.001				
Ba		0.5	0.02		0.000 5	0.3	0.02	0.01			
Be	0.01	0.03	0.000 4	0.05	0.000 5	1	0.001		0.05	0.005	
Bi	0.07	1	0.004	0.1	0.3	2	0.02	5	0.05	0.000 1	0.000 01
Ca	0.06	0.08	0.003	0.1	0.000 05	0.3	0.003	0.5		0.04	
Cd	0.04	0.05	0.000 1	0.000 1	0.005	0.7	0.03	0.03	0.02	0.002	0.000 01
Ce	0.2			3	0.02	0.6	0.01	0.2			
Co	0.04	0.2	0.004	0.05	0.01	0.1	0.005	0.03	0.05	0.003	0.000 1
Cr	0.04	0.2	0.002	0.1	0.005	0.5	0.005	7	0.1	0.02	
Cs		0.6				0.5	0.01	0.5			
Cu	0.03	0.2	0.003	0.005	0.005	1	0.01	0.005	0.02	0.002	0.000 02
Dy	0.2	0.8		2	0.04		0.05	0.000 1			
Er	0.2	1		3	0.01		0.05	0.006			
Eu	0.2	0.7		0.1	0.001		0.02	0.000 01			
F						1	0.002	0.06			
Fe	0.07	0.2	0.002	0.04	0.02	1	0.005	140	0.005	0.003	0.000 2

续表

元素	SP	FAAS	GFAAS	AFS	ICP-AES	XRF	MS	NAA	OP	PP	SV
Ga	0.04	3	0.02	2	0.03		0.01	0.004			
Gd	0.2	20			0.02		0.05	0.01			
Ge	0.01	3		0.5	0.05		0.02	0.01			
Hf	0.1	17		30	0.1	0.7	0.04	0.2			
Hg	0.08	15	0.2	0.1	0.2	1	0.06	0.01			0.000 5
Ho	0.2	0.8		1	0.05		0.01	0.000 3			
I						0.2	0.01	0.000 5	0.05	0.000 1	
In	0.04	1	0.02	0.5	0.2		0.01	0.000 2		0.002	0.000 02
Ir	0.1	13	0.2	500	0.5		0.03	0.000 2			
K		0.06	0.001		0.2	0.1	0.003	0.03			
La	0.2	40			0.01	0.4	0.01	0.003			
Li		0.05	0.003		0.002	1	0.000 6	0.005			
Lu	0.2	10		15	0.05		0.01	0.000 1			
Mg	0.04	0.01	0.000 08	0.005	0.000 5	2	0.003	0.02		0.04	
Mn	0.002	0.1	0.000 8	0.03	0.002	0.3	0.005	0.000 1	0.1	0.01	
Mo	0.1	0.8	0.02	3	0.01	2	0.03	0.2		0.02	
Na		0.02	0.006	500	0.001	1	0.002	0.003			
Nb	0.04	35		8	0.01		0.01	0.01			
Nd	0.2	11		10	0.02		0.04	0.05			
Ni	0.02	0.2	0.01	0.1	0.02	0.5	0.007	0.01	0.1	0.003	0.02
Os	0.2	1		750	0.05		0.04	0.04			
P	0.003	500			0.2	2	0.003	0.2			
Pb	0.08	0.6	0.002	0.05	0.02	2	0.03	25	0.02	0.003	0.000 02
Pd	0.02	0.4	0.04	0.2	0.05		0.03	0.002			
Pr	0.2	25		5	0.1		0.01	0.001			
Pt	0.6	2	0.06	2	0.1	2	0.05	0.02			
Rb		0.2					0.01	0.3			
Re	0.1	17			0.2		0.02	0.000 3			
Rh	0.7	0.5	0.2	15	0.02		0.01	0.000 2			
Ru	0.1	1		3	0.5		0.003	0.2			
S	0.01					0.1	0.003	300			
Sb	0.08	1	0.004	0.3	0.5	0.08	0.02	0.01	0.05	0.004	0.000 04
Sc	0.02	0.5		25	0.5		0.004	0.03			
Se	0.08	0.3	0.006	0.5	0.2	1	0.01	0.01	0.2	0.000 02	
Si	0.03	5	0.01	3	0.03	0.2	0.003	0.2			
Sm	0.2	10		0.8	0.05		0.05	0.001			
Sn	0.03	0.4	0.006	0.3	0.1	0.04	0.03	0.5	0.05	0.003	0.000 04
Sr		0.2	0.002	0.1	0.000 2	1	0.001	0.2			
Ta	0.05	35			0.3		0.02	0.2			
Tb	0.2	8		5	0.05		0.01	0.03			
Te	0.1	0.7	0.02	0.5	0.3		0.03	0.05	0.02		
Th	0.2				0.02	0.2	0.02	0.001			
Ti	0.03	0.3	4	30	0.005		0.005	0.2	0.05	0.008	

续表

元素	SP	FAAS	GFAAS	AFS	ICP-AES	XRF	MS	NAA	OP	PP	SV
Tl	0.06	0.6	0.01	0.05	0.5		0.02	7		0.01	0.000 02
Tm	0.2	0.6			0.02		0.01	0.02			
U	0.1	150	0.002	25	0.1	3	0.02	0.002	0.01	0.01	
V	0.04	2	0.04	1	0.02	0.3	0.004	0.000 3	0.1		0.002
W	0.2	20			0.02		0.05	0.003			
Y	0.1	2			0.001	0.7	0.007	0.02			
Yb	0.2	0.2	0.01	0.05	0.002		0.05	0.005			
Zn	0.02	0.02	0.003	0.000 1	0.005	1	0.01	0.05	0.05	0.003	0.000 03
Zr	0.7	10		40	0.01	0.4	0.04	1		0.002	

注：1. 测定限是按 10 倍空白标准差定义的。

2. 摘引本表时略去了原文献中的有关附注。

3. SP—分光光度法，FAAS—火焰原子吸收，GFAAS—石墨炉原子吸收，AFS—原子荧光法，OP—示波极谱，ICP-AES—等离子体原子发射光谱，XRF—射线荧光，MS—质谱分析，NAA—中子活化分析，PP—脉冲极谱，SV—溶出伏安法

第六节　痕量元素测定的质量控制[98]

严格的质量控制是保证获得准确可靠和可比性结果的前提，应在从采样到获得最后测定结果的全过程中实施全程质量控制。全程质量控制包括采样、样品预处理和测定样品制备、测定空白、测定精密度和准确度控制。

一、样品采集和测定方法选择

前面已经指出，由于微量元素在生物体内分布的不均匀性，且处于动态平衡过程中，微量元素的浓度及其在时间和空间上分布会随环境条件的变化而有所变化。分析工作者必须与生物、医学工作者密切配合，以科学的方法在合适的时间与部位取得适合于特定要求的有代表性的试样，并采取适当措施，保证试样在预处理和制样过程中不被玷污，被测元素不丢失，元素形态不被改变和活性不受到破坏，以保证测定结果具有可比性。

试样消解必须完全，测定方法要准确可靠。所选用的方法应用标准物质进行检验，或用标准方法进行比对试验。方法的检出限最好比被测元素的最低含量低一个数量级，至少也不得高于被测元素的最低含量的三分之一。

二、空白值控制

测定限直接依赖于空白值水平。由于试剂空白、玷污等原因，引起空白值水平增高，会增加分辨信号的困难。空白值对检出限有影响，要采取适当的措施，将空白值降到尽可能低的水平。究竟应降低到何种程度，则取决于所选取测定方法的对信号的实际分辨能力。对空白值的变化，采用控制图进行控制，根据 1984 年IUPAC提出的以相应于 10 倍空白噪声($10S_b$)的被测组分含量或浓度作为分析方法的测定限建议，以及方法的检出限不得高于被测元素的最低含量的三分之一的要求，控制限采用 $3S_b$。每次测定样品时，都必须同时测定全程空白，要求空白值落在控制限内。

三、精密度控制

每次测定时，都应进行平行双样测定，可按第五节进行精密度控制。如果进行大批量样品测定，最好建立精密度控制图进行质控，进行平行双样测定的样品数通常不得少于被测样品总数的 10%。不符合精密度要求的测定数据不得参与测定结果计算。

四、准确度控制

进行生物样品测定时，应同时平行进行标准样品测定。如果标准样品的测定值落在标准样品保证值的范围之内，或者，测定值与保证值之差在实际工作所允许的范围内，可认为测定结果是合格的或满足要求的，否则，应

判测定结果不合格或不满足要求。如果没有标准样品，可采用标准方法进行对照试验，两种方法的测定结果之差，经 t 检验落在统计允许的误差范围内，测定结果可以判为合格。若既无标准样品又无标准方法，通常采用回收实验来确认测定中是否存在系统误差，对于痕量分析，一般认为，回收率在 80% ~120% 是可以接受的。这个回收率范围不是一成不变的，可以根据实际情况加以调整。

参 考 文 献

[1] 陈清、卢国埕，(1989)，微量元素与健康，北京，北京大学出版社，53.

[2] 李健学、全笑江，(1995)，微量元素与健康研究，12(2)，51.

[3] 张在整、黄建涵，(1985)，痕量元素(2)，57.

[4] 张佛珍、武廷国、季莲芳等，(1985)，痕量分析，(2)，21.

[5] 苏旭、韦国铭，(1990)，分析测试通报，**9**(2)，70.

[6] 杜伟佳，(1995)，微量元素研究进展，张月霞主编，北京，化学工业出版社，95.

[7] 郝兴仁、马小玲，(1985)，痕量元素，(3，4)，73.

[8] 胡文诊、徐学勤，(1995)，微量元素研究进展，张月霞主编，北京，化学工业出版社，101.

[9] 邓勃、宁永成、刘密新，(1991)，仪器分析，北京，清华大学出版社.

[10] 周名成、俞汝勤，(1986)，紫外与可见分光光度法，化学工业出版社，1~21.

[11] 王淑仁、徐广仁、买光昕，(1986)，双波长分光光度法，济南，山东科学技术出版社.

[12] 杨泉生、聂基兰，(1992)，双波长分光光度法的原理与应用，北京，化学工业出版社.

[13] 郑用熙，(1980)，胶束增溶分光光度反应机理的探讨，北京，地质出版社.

[14] 邓勃，(1991)，分析试验室，**10**(4)，143.

[15] 邓勃，(1993)，分析试验室，**12**(4)，85.

[16] 李梦龙、李志良、石乐明，(1995)，分析试验室，**14**(3)，101.

[17] 潘忠孝、司圣柱、聂圣哲等，(1992)，化学因子分析，合肥，中国科学技术大学出版社.

[18] 罗庆尧，(1986)，痕量分析，(2)，1.

[19] GB 5009.45—85 水产品卫生标准的分析方法.

[20] GB 5009.11—85 食品中总砷的测定方法.

[21] GB 9595.3—88 肉和肉制品铁含量测定.

[22] 李万春、汪炳武，(1986)，痕量元素，(1)，42.

[23] 何锡文、杨万龙、史慧明，(1987)，分析试验室，**6**(5~6)1.

[24] 郑用熙，(1991)，分析试验室，**10**(4)，1.

[25] 郑用熙、童爱军，(1993)，分析试验室，**12**(3)，80.

[26] 徐其亨、李祖碧、曹秋娥，(1995)，分析试验室，**14**(4)，61.

[27] Soper S A, et.al., (1994), *Anal. Chem.*, **66**(12), 428R.

[28] 陈国珍、黄贤智、郑朱梓等，(1990)，荧光分析法，北京，科学出版社，562~564.

[29] Willard H H, et al., (1988), Instrumental Metheds of Analysis, 7th ed. Belmont, California, Wadsworth Inc., chapter 8.

[30] 刘长松、魏雁声、晋卫军，(1995)，分析试验室，**14**(4)，86.

[31] 严凤霞、王筱敏，(1992)，现代光学仪器分析选论，上海，华东师范大学出版社，第四、六和八章.

[32] 宋正华、章竹君，(1986)，痕量元素，(1)，50.

[33] Walsh A, (1991), *Anal. Chem.*, 63(19), 933A.

[34] Sturgeon R E, (1991), *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**(2), 13N.

[35] Jackson K W, et. al., (1994), *Anal. Chem.*, **66**(12), 252R.

[36] 何华琨、舒永红，(1995)，分析试验室，**14**(2)，76.

[37] 郭小伟，(1991)，分析试验室，**10**(4)，69.

[38] GB 9695, 22—90 肉与肉制品铜含量测定.

[39] GB 9695.20—90 肉与肉制品锌含量测定.

[40] 不破敬一郎等编，王小如等译，(1987)，ICP 发射光谱分析，北京，化学工业出版社，20~42.

[41] 陈新坤，(1987)，电感耦合等离子体光谱法原理和应用，天津，南开大学出版社，23~52.

[42] 顾国英，(1981)，原子光谱分析，(5)，1.

[43] Beauchemin D, et. al., (1994), *Anal. Chem.*, **66**(12), 462R.
[44] 杨芃原、王小如、庄峙厦, (1995), 分析试验室, **14**(2), 98.
[45] V Sychra 等著, 吕尚景等译, (1979), 原子荧光光谱学, 北京, 冶金工业出版社, 53～169.
[46] L S 勃克斯著, 高新华译, (1973), X 射线光谱分析, 北京, 冶金工业出版社, 第八章.
[47] Török S B, et. at., (1994), *Anal, Chem.*, **66**(12), 186R.
[48] 吉昂, (1993), 分析试验室, **12**(3), 70.
[49] 陶光仪, (1995), 分析试验室, **14**(3), 92.
[50] Yoneda Y and Hpriuchi, T., (1971), *Rev. Sci. Instr.*, **42**(7), 1069.
[51] Prange A, *Spectrochim. Acta*, (1989), **44B**(5): 437.
[52] Klockenkamper R and Von Bohlen A, (1989), *Spectrochim. Acta*, **44B**(5), 461.
[53] 金立云, (1993), 冶金分析, **31**(6), 13.
[54] 陈远盘, (1994), 分析化学, **22**(4), 406.
[55] Von Bohlen A, et al., (1988), *F. Z. Anal. Chem.*, **331**(3/4/5), 454.
[56] Knöchel A, et. al., (1989), *F. Z. Anal. Chem.*, **334**(7), 673.
[57] Ayala R E, et. al., (1991), *Spectrochim. Acta*, **46**(10), 1429.
[58] Klockenkömper, R and Von Bohlen A, (1992), *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**(2), 273.
[59] 任炽刚、黄发泱、胡卫明等, (1993), 冶金分析, **13**(4), 39.
[60] 毕木天, 质子激发 X 射线荧光分析, (1989), 中国大百科全书, 化学Ⅱ, 北京, 中国大百科全书出版社, 1214.
[61] 沙因、章佩群、王昕等, (1995), 微量元素研究进展, 张月霞主编, 北京, 化学工业出版社, 104.
[62] 沙因、刘平生、章佩群等, (1994), 微量元素与健康研究, **11**(1), 1.
[63] Bos A J J. et al., (1983), *Spectrochim. Acta*. **38B**(9), 1209.
[64] Shao, H R, et. al., (1989), *F. Z. Anal. Chem.*, **334**(7), 674.
[65] 王其武、胡昌媛, (1987), 分析测试通报, **6**(1), 56.
[66] 陈远盘, (1990), 分析化学, **18**(10), 947.
[67] 安庆骧、巢志瑜, (1988), **7**(1), 70.
[68] 章佩群、钱琴芳、韦伟悦等, (1995), 微量元素研究进展, 张月霞主编, 北京, 化学工业出版社, 56.
[69] 徐清、邵涵如、刘鹏, (1995), 微量元素研究进展, 张月霞主编, 北京, 化学工业出版社, 113.
[70] 安庆骧、詹秀春、巢志瑜等, (1993), 分析化学, **21**(5), 601.
[71] 蒲国刚、袁倬斌、吴守国, (1993), 电分析化学, 合肥, 中国科学技术大学出版社, 第四、九章.
[72] 张佛珍、武廷国、季莲芳等, (1985), 痕量分析, (2), 21.
[73] 胡昭华、李汉杰、党蕊叶等, (1985), 痕量分析, (3, 4), 130.
[74] Adams F, Gijbels R Van Grieken R. 主编, 祝大昌译, (1993), 无机质谱法. 上海, 复旦大学出版社, 第六章.
[75] 罗伯特, D. 布朗, (1990), 最新仪器分析技术全书, 北京, 化学工业出版社, 440～442.
[76] Vandecasteele C, et. al., (1989), *F. Z. Anal. Chem.*, **334**(7), 681.
[77] 邓勃, (1993), 化工百科全书, 第四卷, 化工百科全书编委会, 北京, 化学工业出版社, 776～779.
[78] 张志尧, (1989), 中国大百科全书, 化学Ⅰ, 中国大百科全书编委会, 北京, 中国大百科全书出版社, 494～496.
[79] 韦伟悦、钱琴芳、柴之芳, (1994), 核技术, **17**(3), 183.
[80] 侯小琳、吴兰兰等, (1995), 核技术, **18**(2), 121.
[81] 侯小琳、王珂、袁玲等, (1994), 核技术, **17**(8), 503.
[82] 王海婴、卢锡海等, (1995), 核技术, **18**(9), 546.
[83] 柴之芳, (1995), 分析试验室, **14**(1), 83.
[84] 张树政, (1989), 中国大百科全书. 化学Ⅰ, 中国大百科全书编委会, 北京, 中国大百科全书出版社, 159～162.
[85] 邓勃, (1993), 化工百科全书, 化工百科全书编委会, 北京, 化学工业出版社, 第四卷, 610～613.
[86] 罗国安, 王义明, (1995), 色谱, **13**(4), 255; **13**(6), 437.
[87] Monnig C C. and Kennedy, R T, (1994), *Anal. Chem.*, **66**(12), 280R.
[88] 何金兰、陈烈, 1995, 毛细管电泳进展, 周同惠等主编, 广州, 华南理工大学出版社, 144～146.
[89] 黄波、李建军、程介克, (1995), 色谱, **13**(6), 431.
[90] 吴家泉、刘向荣、李庄等, (1994), 分析化学, **22**(4), 341.
[91] 牟世芬、刘开录, (1986), 离子色谱, 北京, 科学出版社.

[92] 谢能咏、黄春城、傅厚暾,(1990),色谱,**8**(2),114.

[93] Li Zong-li, et. al., (1995), Anal. Chim. Acta, **307**(1), 79.

[94] 邓勃,(1995),分析测试数据的统计处理方法,北京,清华大学出版社,第十章.

[95] 张月霞,(1993),冶金分析,**13**(4),45;**13**(5),32.

[96] 程介克,刘锦春,江祖成,(1993),痕量分析,北京,化学工业出版社,30~31.

[97] *Koch O G, et al.*, (1982), Pure & Appl. Chem., **54**(8), 1565.

[98] 邓勃,(1995),分析测试数据的统计处理方法,北京,清华大学出版社,第4章4.5节,第9章.

第五章　副族生命微量元素

第一节　引　　论

本章所涉及的微量元素钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌和钼都是过渡元素。除锌之外，均具有未充满的 d 电子层，它们的离子都具有强的络合能力，在不同的条件下具有不同的价态和氧化还原性质。钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌和钼等皆为人体内微量必需元素，除上述这些元素之外，微量必需元素还有 Si、F、I 和 Sn、As，其中 Sn 和 As 尚有争论。关于微量元素镍，在文献[1]表 1-1 中将其列为必需微量元素，而在文献[2]表 3.2 和表 4.1 中又将其列为非必需微量元素。必需微量元素在体内的含量虽然很低，但它们积极参与生命活动过程和其它的营养素如碳水化合物、蛋白质、某些维生素的合成与代谢，是维持生物体的正常功能所不可缺少的，缺乏或过量积累这些微量元素都会引起再生性的生理变态。

第二节　所论微量元素的生物化学功能[1~5]

过渡金属元素的生物功能，大致上可分为催化作用和传输作用两个方面。它们在体内的一些生化过程中，如在酶催化下发生的氧化还原反应和电子的传递中，扮演着重要的角色。在人体内氧气输送过程中，微量元素起着重要的作用，已知铁是氧载体血红蛋白的组成部分，生理浓度的血红蛋白可将每 100mL 血液中氧气的溶解度由 0.5mL 提高到 20mL。

钒促进牙齿的矿化，严重缺钒会引起骨骼畸形。

铬是醣和脂肪代谢过程的必需元素，促进葡萄醣的利用。缺铬是引起动脉粥样硬化的致病因素之一，冠心病病变与血清铬下降存在着显著的相关性($p \leqslant 0.01$)，血清铬浓度每下降 1μg/L，发生冠心病的可能性增加 6.4%[6]。

锰对碳水化合物的新陈代谢有着重要的作用，缺锰会使胰腺产生胰岛素的能力降低[7]。缺锰影响骨骼的正常生长和发育，导致许多骨骼疾病，引起骨骼畸形。缺锰还会引起智力低下。

铁是铁-硫蛋白、血红素、铁传递蛋白和氧载体血红蛋白的组成部分。缺铁会引起人的贫血，免疫机制受损，抵抗力减弱，容易感染。体内储存铁过多，可能导致胰腺纤维化及功能不良，还干扰体内铬的输送，色素代谢紊乱，皮肤呈棕黑色[6]。

钴是形成红血球所必需的维生素 B_{12} 的主要成分。

镍与 DNA、RNA 的代谢有关。

铜是铜蛋白的组分，它也是生物系统中的一种很独特的催化剂。血清铜的测定可用于 Wilson 氏综合症的诊断。目前铜的测定已列为临床生化检验项目[7]。

锌是许多酶的活性中心，在人体内已做过鉴定的含锌酶大约有 70 余种，参与体内的大多数的新陈代谢过程。缺锌对儿童表现为低蛋白营养不良和影响脑、心、胰和甲状腺的正常发育[8]。缺锌可引起动物和人体的免疫缺陷，增加对感染的易感性[9]。短身材和侏儒综合症与锌缺乏有关，职业性接触锌导致血清锌浓度增高，引起锌中毒，目前锌的测定已列为临床生化检验项目[7]。

钼是人体必需的微量元素，其代谢与铜、硫的代谢有关。

每一种元素所呈现的一系列生物效应，既与该元素的性质、存在的浓度及其形态有关，也与人体内的特定脏器以及其它化合物的存在有关。

第三节　维持人体中微量元素正常浓度水平的重要性

人体中的微量元素只有在一定浓度范围内(正常浓度水平)才能对机体起有益的作用，缺乏或过量都会给机

体造成不良的后果。表 5-3-1 列出了人体组织内常见金属元素的含量。有关我国健康人体液与组织中微量元素值，可参见王夔主编的《生命科学中的微量元素》(第二版)附录 3(北京，中国计量出版社，1996)。

表 5-3-1　人体组织内常见金属元素的含量(mg)

组织	组织重量(g)	铬	锰	镍	铜	锌	镉	锑	铅	汞	甲基汞
肌肉	24 000	2.40	2.16	2.40	22.08	1440.00	6.96		6.24	1.44	0.19
骨	8 500	0.53	0.63	1.96	4.42		0.85		2.98		
脂肪	6 600		0.36		1.72	17.62	0.45		5.54		
血液	4 500	0.20	0.29	0.31	5.08	53.50	0.76	0.072	1.30	0.27	0.050
皮肤	4 200	0.40	0.59	0.42	2.98	45.40	1.34	0.40	3.70	0.25	
肝	1 500	0.099	1.77	0.12	14.88	83.70	8.52	0.034	0.69	0.71	0.066
脑	1 300	0.073	0.32	0.065	6.66	20.68	0.16	0.022	0.34	0.13	0.023
胃肠	1 000	0.14	1.02	0.14	1.90	23.36	0.75	0.043	0.70	0.076	0.010
肺	900	0.23	0.20	0.14	1.14	14.18	0.65	0.056	0.27	0.072	0.005 8
心	300	0.027	0.063		1.00	7.36	0.048	0.009	0.096	0.021	0.002 8
肾	250	0.019	0.14	0.24	0.64	13.74	11.73	0.011	0.12	0.28	0.005 8
脾	150		0.012		0.17	3.13	0.12	0.004 4	0.030	0.010	
胰	100	0.010	0.077		0.15	3.51	0.27	0.003 0	0.050	0.008 3	0.001 0

注：本表引自王夔主编，生命科学中的微量元素(第二版)，表 1-10(北京，中国计量出版社，1996)。

人体所需要的每种微量必需元素，通过日常的饮食可以相当准确地维持在一定的水平。文献中汇集了常见食物中微量元素含量[10]。当人体对微量元素的摄入不适宜时，可以通过平衡食物和其它的必要措施(包括环境保护和医疗措施)，及时补充和调节人体所需要的微量元素，或加速排除体内过量积聚的微量元素，以维持正常的新陈代谢作用。中国生理科学学会和中国医学科学院等提出了我国人民每日膳食中某些营养素的推荐量，规定了不同年龄和不同职业男女摄入 Fe，Zn，Se 等微量元素的量[8]。由此可见，详细了解和测定各种食品和环境中微量元素的含量，对于调节与平衡膳食组成、环境保护与增进人民健康均有指导意义。

第四节　人体中痕量元素浓度的测定

在第三章中曾经指出，人体中痕量元素的测定有其自身特点。但从分析测定的观点考虑，它与其它样品中痕量元素的测定又有其相似或共同之处。从测定方法角度来看，可用于其它样品中痕量过渡金属元素的测定方法，原则上也可应用于人体中痕量过渡金属元素的测定。若由样品的特性考虑，人体液(如血液、组织液等)、人体脏器、软组织、钙化组织等中的痕量过渡金属元素浓度的测定，从样品处理到测定条件的选择及测定数据的统计处理方法，与其它动物相应样品中痕量元素的测定有许多相似或共同之处，因此，在开发人体中痕量元素测定方法时，更可以充分借鉴分析其它动物相应样品所积累的经验。基于这种考虑，在介绍分析方法时，除了介绍一些直接测定人体中痕量过渡金属元素方法之外，也有选择地介绍了若干测定其它生物样品中痕量过渡金属元素的分析方法。

现已发现许多测定生物样品中痕量过渡金属元素的分析方法，分光光度法(SP)、催化动力学分光光度法(CSP)、化学发光法(CL)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、原子吸收光谱法(AAS)、原子荧光光谱法(AFS)、极谱分析法(PA)、微分脉冲极谱法(DPPA)、阳极和阴极溶出伏安法(ASV，CSV)、电感耦合等离子体质

谱(ICP-MS)、X 射线荧光法(XFS)、全反射 X 射线荧光分析(TXRF)、质子激发 X 射线荧光法(PIXE)、同步辐射 X 射线荧光分析(SRXRF)、同位素稀释法(ID)、中子活化分析法(NAA)、高效液相色谱法(HPLC)、离子色谱法(IC)等都可有效地用来测定生物样品中的痕量过渡金属元素。

第五节　痕量钒的测定

一、引　　言

钒具有 $3d^3 4s^2$ 的电子构型,存在多种氧化态,最高氧化态为 V(Ⅴ),此时已不再存在 3d 电子,其化合物表现出强的共价性和氧化性。钒的水溶液性质比较复杂。正钒酸根与磷酸根所带电荷、质子化程度相同,几何构型相同且大小相近,在生理条件下两者的性质有许多相似之处。

钒在人体内各部位的含量范围见表 5-5-1,该表是依据参考文献[10]中所引不同来源的数据汇集而成的。由于在不同国家、不同地区、不同环境条件下人体内微量元素含量有明显的差异,即使在同一地区相同或相似环境条件下生活的人群,不同年龄的人的体内微量元素含量也有差异,就是在同一生物器官的不同部位,微量元素分布的差异亦不少,故表中的数据所跨范围很宽。而且,随着新的测定数据的出现,表中的数据还可能有变化。表中的数据并不代表人体内相应微量元素的正常值,汇集这些数据的目的仅作为选择钒的测定方法时参考。对铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌和钼等元素所编辑的类似的表也是基于同样的目的,在以后有关各元素部分将不再作说明。

表 5-5-1　钒在人体内各部位的含量范围

物质	全血	血清	尿	脑脊液	骨①	牙①	指甲①
含量(mg/L)	0.007 9～0.222	0.004 6～0.065	0.002 2～0.022	0.66～14.2	0.31～34.3	10～35	<0.15
物质	心脏	肺	肝	脾	肾	脑	皮肤
含量(μg/g)	<1	0.045～13	0.04～2.2	1～1.69	0.007～2.87	0.03～1	<1

①生命科学中的微量元素(第二版),北京,中国计量出版社,1996 年,附录 3。

二、人发中钒的测定

(一)催化分光光度法测定人发中的钒[11]

在酸性条件下,钒催化溴酸钾氧化铬蓝黑 B。铬蓝黑 B 在 520nm 有最大吸收,在 2%的乙二胺介质中,有一灵敏的极谱波,峰电位 -0.6V(vs. SCE),其循环伏安曲线在峰电位处只有一个还原峰,而无对应的氧化峰。利用上述催化反应建立了测痕量钒的光度法和极谱法。

用分光光度法测定时,在两支 10mL 比色管中,加入 0.5mL 0.1%铬蓝黑 B,0.5mL 2×10^{-3}mol/L 溴酸钾溶液,0.5mL 0.5mol/L 硫酸,在一支比色管中加入一定量的试液,另一支比色管中不加试液,然后用去离子水稀释到 6mL,摇匀。将两支比色管同时置于 70℃ 恒温水浴内反应 7min。启开容量瓶塞,迅速将比色管从恒温水浴内取出,在流水中冷却至室温。在 1cm 吸收池中以去离子水为参比,用 721 型分光光度计于波长 520nm 分别测量非催化和催化反应的吸光度 A_0 和 A,计算 $\lg(A_0/A)$。钒浓度在 0～1.67ng/mL 范围内与 $\lg(A_0/A)$ 呈线性关系,$\gamma=0.994$。灵敏度[当 $\lg(A_0/A)=0.001$ 时]为 1.11×10^{-11}g/mL。用此法测定发样,回收率为 94%～99%。

用极谱法测定时,移取一定量的试液于电解池中,加入 0.5mL 0.1%铬蓝黑 B,0.5mL 2×10^{-3}mol/L 溴酸钾溶液,0.5mL 0.5mol/L 硫酸,1mL 0.01mol/L EDTA 以防止在碱性条件下金属离子与铬蓝黑 B 反应,2mL 10%乙二胺支持电解质,用去离子水稀释到 10mL。用 JP-1A 型极谱仪从原点电位 -0.40V 开始沿负电位方向进行扫描,分别记录在峰电位 $E_P=-0.6$V 处的非催化和催化反应的导数峰电流 i_0' 和 i',计算 $\lg(i_0'/i')$。钒浓度在 0～1.0ng/mL 范围内与 $\lg(i_0'/i')$ 呈线性关系,$\gamma=0.998$。灵敏度[当 $\lg(i_0'/i')=0.001$ 时]为 1.4×10^{-12}g/mL。

6×10^4倍的 K^+, Na^+, Cl^-, PO_4^{3-}；3×10^4倍的 Mn^{2+}, Co^{2+}, F^-, NO_3^-；2×10^4倍的 Ca^{2+}, Mg^{2+}, W(Ⅵ)；1×10^4倍的 Cr^{3+}；4×10^3倍的 Ni^{2+}, Ag^+；2×10^3倍的 Hg^{2+}；800倍的 Al^{3+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Br^-, I^-；400倍的 Cu^{2+}, Mo(Ⅵ)；200倍的 Cd^{2+} 均不干扰人发中0.5ng/mL钒的测定。

陈国树等基于在活化剂α、α′-联吡啶存在下，V(Ⅴ)催化溴酸钾氧化邻苯二紫褪色反应，建立了测定人发中痕量钒的催化褪色光度法[12]。

人发样品的预处理方法见文献[11]。测定试样的制备方法如下：在两支50mL具塞比色管中，分别加入0.6mL 2.85×10^{-3}mol/L邻苯二紫溶液，0.4mL盐酸，1mL 6×10^{-3}mol/L溴酸钾溶液，在其中一支比色管中再加入一定量的试液和0.3mL 1×10^{-2}mol/L活化剂α, α′-联吡啶，然后用去离子水稀释到25mL，摇匀。将两支比色管同时置于(100±5)℃恒温水浴内反应10min。启开容量瓶塞，迅速将比色管从恒温水浴内取出，置于冷水中冷却3min。在1cm吸收池中以去离子水为参比，用721型分光光度计于波长445nm分别测量非催化和催化反应的吸光度 A_0 和 A，计算 $\lg(A_0/A)$。钒浓度在0～4.8ng/mL范围内与 $\lg(A_0/A)$ 呈线性关系。灵敏度〔当 $\lg(A_0/A)=0.001$ 时以V(Ⅴ)计〕为 9.0×10^{-12}g/mL。用此法测定发样，回收率为96%～103%，RSD为1.27%～3.08%。2 000倍的 K^+, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}, Mo(Ⅵ), Cl^-、Bi^{3+}；600倍的 Co^{2+}, Mn^{2+}, F^-, NO_3^-；500倍的 Al^{3+}, Br^-，稀土；250倍的As(Ⅲ)；100倍的 Sb^{3+}；50倍的Mn(Ⅶ)；Sn^{2+}；30倍的 Cu^{2+}；20倍的 Fe^{3+}；5倍的Cr(Ⅵ)均不干扰人发中4ng/mL V(Ⅴ)的测定。

(二)电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定人发中的钒[13]

罗劲等测定了包头地区正常人发中的10种痕量元素，采集颈部距发根1cm以上的的全发3～5g，用3%～5%的中性洗涤剂溶液在不断搅拌下浸泡1h，再依次用自来水和去离子水清洗多次，洗去人发上的外源性污染物、油脂物和洗涤剂，晾干或风干。将人发剪至长度约3mm左右，准确称取0.5g的干发样，置于100mL三角瓶中，加入7.5mL $HClO_4+HNO_3$ 混酸(1+4)，在电热器上加热溶样，冷后定容至10mL。用等离子体发射光谱法测定微量元素V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo和Se等。

(三)伏安法测定人发中的钒[14]

基于V(Ⅳ)-苯芴铜络合物在悬汞电极上的吸附特性建立了伏安法测定痕量钒的方法。准确称取经洗涤、干燥后的发样0.400 0g，置于100mL烧杯中，加入5mL浓硝酸，盖上表面皿，浸泡30min，然后在80～100℃消解发样，至没有 NO_2 黄烟冒出。冷却后再加入2mL高氯酸，盖上表面皿，再在120～140℃消解3h至消解液呈无色透明，移去表面皿，小心加热除去剩余的高氯酸。用水转移到10mL容量瓶中，加入2.5mL 10.24mol/L HAC-NaAc缓冲溶液，保持pH=3.80，再加入适量的苯芴酮的乙醇溶液，保持苯芴酮的量约为被测V(Ⅴ)量的5～10倍，再加入0.75mL 2%抗坏血酸[将V(Ⅴ)还原V(Ⅳ)，并避免苯芴酮被V(Ⅴ)氧化]，用去离子水定容。移取一定量的试液置于电解池内，通氮除氧8min，在JP-1A型示波极谱仪上，采用三电极系统，在温度250.1℃和电位 $E_a=-0.4$V搅拌富集2min。静置30s以后，以100mV/s的速度向阴极方向扫描，记录导数伏安曲线。钒浓度在 7.8×10^{-9}～2.0×10^{-6}mol/L范围内与一次导数峰电流呈线性关系。检测下限为 7.8×10^{-10}mol/L，回收率97%～103%。测定 2×10^{-7}mol/L的钒，100倍以下的 Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}；50倍的 As^{3+}, Bi^{3+}, Cr(Ⅵ)均不干扰人发中钒的测定。

(四)仪器中子活化法测定人发中的钒[15]

铃木章悟等用仪器中子活化分析法测定了日本环境研究所的人发标准物质NIES No.13中微量元素。取6份质量分别为1 006.0, 886.0, 748.7, 677.3, 94.7和77.9mg的人发标样，封入干净的聚乙烯袋中，再用微量移液管移取一定量(10～200μL)各元素的标准溶液置于滤纸上，也封入聚乙烯袋中，同时送入反应堆内，用中子流量为 1.5×10^{12}n/cm²·s的热中子辐照30s。冷却1～4min后，用配有同轴Ge探测器和4096道脉冲高度分析器的普通γ-谱仪测量短寿命核种4～30min。另取4份质量分别为47.2, 45.3, 39.0和20.9mg的人发样品，封入石英管(15mm、30mm)中，再取30～40mg NIES No.8标准物质，同样封入石英管内，与样品同时送入反应堆内，用中子流量为 8.1×10^{12}n/cm²·s的热中子辐照5h。经辐照后的样品冷却4～10d后，用同时配有同轴Ge探测器和竖井式NaI(T1)探测器的反符合谱仪进行测量。对于半衰期为几十小时到几天的核种，测量8～40h；对于半衰期在几十天以上的核种，待辐照样品冷却11～60天后，测量18～250h。用该法测定了人发中的钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、钼等43个元素。用相对法定量，测得NIES No.13人发标准物质中各元素的浓度值列于表5-5-2。

表 5-5-2　NIES No.13 人发标准物质中各元素的浓度值(μg/g 干重)

元素	测定值	元素	测定值	元素	测定值
Si	<6300	Cu	14.5±1.3	Cd	0.20±0.02
V	0.27±0.04	Zn	179±5	Hg	4.5±0.4
Cr	0.67±0.10	Se	1.86±0.04	La	0.120±0.030
Mn	4.0±0.4	Mo	<0.036	Ce	0.184±0.032
Fe	144±5	Sn	0.59±0.09	Pr	<0.13
Co	0.072±0.002	I	0.93±0.13	Nd	<0.064
Ni	1.95±0.013	As	0.101±0.002	Sm	0.007 0±0.001 1

陈群尧用仪器中子活化法测定了人发中的钒等。将头发样品和标样(固体标样为单质硫,液体标样移取 20 滴于定量滤纸上)。进行短时间辐照的样品用聚乙烯袋封装、进行长时间辐照的样品用聚乙烯袋封装后,外面再用高纯铝箔包裹。将人发样品和标样同时在中子通量为 $1.0\times10^{13}n/cm^2\cdot s$ 条件下辐照 50h 和中子通量为 $6.0\times10^{12}n/cm^2\cdot s$ 条件下辐照 100s。在相同的条件下测量各元素特征峰面积,用 S-80 多道(4096 道)计算分析系统处理数据,计算发样中各被测元素的含量[174]。他用此法测定了成都地区 41 例 3 个月至 4 周岁儿童头发中的 26 个元素的含量,测定钒的平均值为 0.077μg/g,相对标准偏差为 21.0%($n=6$)。参见第十三节中的二(三)。

三、体液中钒的测定

(一)电感耦合等离子体原子发射光谱法测定血清中的钒、钼、铁、钴、铜、锌等[16]

移取 0.5~10mL 血样或 0.2mL 尿样,或称取 0.1~0.5g 粉末状生物样品,置于 PTFE 溶样罐中,加入 1~3mL 硝酸和 0.5~3mL 高氯酸,在 120℃ 加热溶样 3~4h,冷却后转移到 10mL 玻璃烧杯中,盖上玻璃表面皿,在电热板上于 120~130℃ 缓慢蒸发酸液,至消解液体积减少到约 1mL,停止蒸发。移去玻璃表面皿,继续加热到消解液只剩下 0.3~0.5mL,变为完全无色的溶液。若消解液中铁含量高,呈浅黄色;但溶液冷后变为无色。

消解产物用 50mL 蒸馏水溶解,测定 V, Mo, Cd 和 Co,用 2mL pH=4.5 NaAc-HAc 缓冲溶液将样品溶液调节到 pH=4.5;测定 Cu, Zn 和 Fe,将样品溶液调节到 pH=8.0。将调节好 pH 值的样品溶液转移到柱上端的一个储液漏斗内,用连接在柱下端的短塑料管上的一个螺旋夹子控制流速,以 1~2mL/min 的流速通过 5mm 直径×65mm 长、装有 50g 聚二硫代氨基甲酸盐树脂(PEI-18)的交换柱(制备柱时,将 72.12g PEI-18 树脂溶解在 300mL 二氧己烷和 80mL 二甲基亚砜混合溶剂中),分离基体和富集被测元素,随后用 2mL H_2O_2 和 0.5mL HNO_3 将树脂分解,得到无色或浅黄色溶液。消解液直接喷入等离子体中进行测定。用正交试验设计和单纯形优化法优化测定 V, Mo, Fe, Co, Cu, Zn 和 Cd 的条件。

测定 Se 和 As 时,消解产物用 0.5mL 水和 0.5mL 盐酸在水浴上加热 10min 溶解。氢化物发生器及其与等离子体的连接如图 5-1 所示。反应器可容纳 4mL 样品溶液,通氩气清扫氢化物发生器之后,打开 PTFE 进样止通阀,用微量移液管移取一份消解液加入到反应器中,调节体积至 2~3mL,酸度为 4mol/L。若测定 As,再加入 1.0mL 10%(M/V)KI 和高氯酸,调节溶液酸度到 8.5mol/L,将 As(Ⅴ)还原为 As(Ⅲ)。将系统密封,开动电磁搅拌器,待等离子体发射的信号稳定在背景水平后,

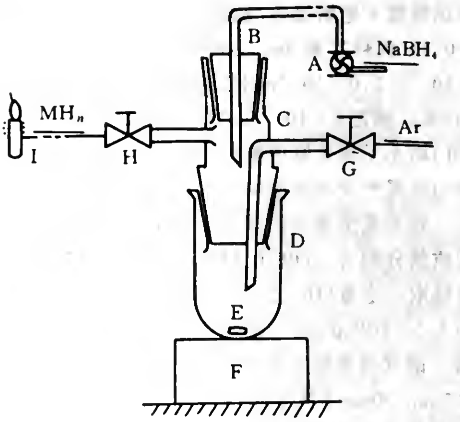


图 5-1　氢化物发生器及其与等离子体的连接示意图
A—蠕动泵;B、C、H—止通阀;C、D—反应容器;
E—搅拌磁子;F—搅拌器;I—ICP 炬管

泵入 0.75mL 2%(M/V)$NaBH_4$ 溶液，发生的氢化物直接导入等离子体中，立即记录信号峰面积。反应终止后，关闭止通阀以防止空气进入等离子体中。

用通常的 18mm(i.d.)石英炬管(气溶胶喷嘴内径为 1.5mm，测定 As 和 Se 时内径为 0.8mm)，配有改进的 Babington 雾化器，用微机控制的数据采集系统记录与计算峰面积，积分时间 40s，分析操作条件见表 5-5-3。

表 5-5-3 分析操作条件

分析波长(nm)	功率(kW)	流量(L/min)	检出限(ng/mL)
V 309.3	0.9	1.0	1.9
Mo 386.4	0.6	1.1	1.9
Co 214.4	0.8	0.9	3.4
Cu 327.4	0.75	0.9	1.4
Fe 238.2	0.75	0.9	22.0
Zn 213.8	0.75	0.9	15.0
Cd 228.6	0.6	0.9	1.2
Se 196.0	0.75	0.4	0.6
As 193.6	0.60	0.4	0.75

为了防止氢化物在发生器玻璃壁上分解，改善氢化物发生的重复性，须用硅烷化试剂对反应器进行预处理，反应器的玻璃部件须放入 10%(V/V)二甲基二氯硅烷甲醇溶液内浸泡，在 90℃ 干燥，重复处理几次，使玻璃表面完全为硅烷化镀层所覆盖。用氢化物发生 ICP-AES 测定 As 和 Se 时，Cu(Ⅱ)对 Se 氢化物发生的干扰，可在加入 $NaBH_4$ 之前，在样品溶液中加入聚丙烯酸胺肟树脂络合 Cu(Ⅱ)来消除。

用二硫代氨基甲酸盐树脂预富集，ICP-AES 测定 V, Mo, Fe, Co, Cu, Zn 和 Cd，回收率为 91%～106%。氢化物发生 ICP-AES 测定 Se 和 As 的相对标准偏差 RSD=1.8%。用人血清、动物全血、牛肝、果叶、米粉、面粉、松树针叶等标准物质对所建立的方法进行了检验，测定值与保证值相等。

曹洪奎等用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定人血中的钒等。采集的血样经离心分离后吸取血清，用 HNO_3 稀释血清。等离子体光源工作频率 27MHz，入射功率 1.8～2kW，反射功率 0.05～0.8kW，阳极电流 0.4～0.5A，栅极电流 40～50mA。冷却气和辅助气压力 1～2kg/cm^2，冷却气流量 0.7～0.8m^3/h，辅助气流量 0.1m^3/h(点火后关闭)。雾化气压力 0.4～0.5kg/cm^2，雾化气流量 0.018～0.02m^3/h。样品提升速度 1～1.5mL/min。以分析线附近的背景为内标，选用的分析线对 V 292.4/V 292.3，用标准曲线法定量，线性范围为 0.2～2.3。检出限为 0.3μmol/L，回收率为 109%[175]。参见第十三节中的三(三)。

(二)石墨炉原子吸收光谱和直流等离子体原子发射光谱法测定血清和尿中的钒[17]

采集的尿样置于聚乙烯瓶中，血样置于有肝素的玻璃管中，在 −21℃ 下保存。用混酸(10mL 65%硝酸 + 2mL 70%高氯酸)消解样品，消解后的残留物溶解于水中，稀释到 150mL。加入 5mL 10%(W/V)邻苯二甲酸氢钾溶液，用 6mol/L 氨水调节 pH=3.6±0.1，再加入 5mL 2%(W/V)吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDC)水溶液。用 10mL MIBK 萃取金属螯合物，分层以后，将 MIBK 相转移到 50mL 烧杯中，蒸发至干。用 5mL 65%硝酸湿法灰化，用 1.2mol/L 盐酸或 0.1mol/L 氢氧化钠溶解残渣并稀释到 5mL。用石墨炉原子吸收光谱和直流等离子体原子发射光谱法测定萃取物中的钒。用 P-E603 型原子吸收分光光度计测定钒，进样量 20μL，在 120℃ 干燥 20s，在 2 300℃ 灰化 20s，在 2 700℃ 原子化 30s。原子化阶段停气。直接测定 V318.4nm 的特征浓度，使用标准和热解石墨管分别为 30 和 5μg/g。使用热解石墨管测定尿样和血样的检出限分别为 10 和 2μg/g($2S_D$)。测定含量为 26.8 和 15.3μg/g 钒，相对标准偏差分别为 6.7% 和 9.8%。

用 Spectra SpanⅢ型单通道光谱仪(配有直流等离子体光源、中阶梯光栅和动态背景补偿器)直流等离子体原子发射光谱法测定钒，入射狭缝为 50×300μm，出射狭缝为 100×300μm，积分时间 5s，光电倍增管电压 800mV。分析线用 V437.924nm 和 V309.311nm。测定的检出限为 10μg/g。测定 15.2μg/g 钒，相对标准偏差为 3.5%。用石墨炉原子吸收光谱和直流等离子体原子发射光谱法测定钒结果是彼此相符的。

(三)石墨炉原子吸收光谱法测定尿样中的钒[18]

尿样用 2%(V/V)的 30% HCl 酸化，调节 pH=1.0～1.5 移取 8mL 试样于聚乙烯试管中，加 5% 醋酸铵溶液 1.2mL，调节试液 pH=2～2.5，加入 1% 吡咯烷二硫代甲酸铵(APDC)水溶液 1mL，用 1mL 二异丙基甲酮(DIPK)和二甲苯混合溶剂(70+30)萃取 5min，离心分离 10min，分出有机相。用涂钽石墨管按表 5-5-4 所列条件测定 V318.4nm 的吸光度。氩气流量 300mL/min，原子化阶段将氩气流量减至 30mL/min。测定 1μg/L 的钒，回收率

为 80%～140%。铁含量为钒的 50 倍时，对测定钒有明显的影响，尿中的铁含量通常为 0～150μg/L，对测定钒的影响不大。涂钽石墨管按以下方法制备：先用酒精擦洗普通石墨管的内壁，再将其放在 $TaCl_5$ 的 HF 酸中浸泡 24h，或在水泵负压下浸泡 10min，取出石墨管烘干，在流量为 100mL/min 的 10% 甲烷-氩气流中于 2 200℃ 热解 100s，重复热解 6 次。

表 5-5-4 测定钒的条件

等电流(mA)	干燥阶段		灰化阶段		原子化阶段		清残	
	温度(℃)	时间(s)①	温度(℃)	时间(s)①	温度(℃)	时间(s)①	温度(℃)	时间(s)①
29	120	5/10	1 100	25/10	2 700	0/8	2 750	1/2

①时间(s)，/上面的数字指升温时间，/下面的时间指保持时间。

Shuttler 采用横向加热电热原子化纵向塞曼效应背景校正直接测定了尿中钒[19]仪器测定条件是光谱通带宽度 0.7nm，空心阴极等电流 35mA，测定波长 V318.4nm，测量方式峰面积，积分时间 6s，进样体积 60μL。石墨炉升温程序列于表 5-5-5。

表 5-5-5 石墨炉升温程序

项目	干燥	干燥	灰化	原子化	清残
温度(℃)	120	130	1 400	2 450	2 600
斜坡升温(s)	1	10	20	0	1
保持时间(s)	50	40	30	6	3
Ar 流量(mL/min)	250	250	250	0	250

四、脏器和软组织中钒的测定

(一)分光光度法测定猪肝中的钒[20]

将市售的猪肝用自来水和蒸馏水洗净，用绞肉机捣碎和拌匀后，称取 100.0g 猪肝置于蒸发皿内，在烘箱内于 120～140℃ 除去水分，再移至马福炉中于 550℃ 灼烧 8h。冷却后，加入少量硝酸和高氯酸，在电热板上加热完全分解残留的硫化物之后，赶去硝酸。用水溶解后转移到 50mL 烧杯中，蒸发至约 7～8mL，用氨水调节 pH5～7，除去不溶物，定容至 10mL。加入 0.5mL 0.05mol/L 硝酸，10mL 2.5% 棓酸 N_{1923}/CCl_4，于室温放置 30min 后萃取 3～5min，四钒酸($H_4V_4O_{12}$)与棓酸之间通过氢键生成分子缔合物($(RNH_2)_8(H_4V_4O_{12})$)而被萃取。静置分层后，将有机相转移到另一个分液漏斗中，加入 5.0mL 0.5mol/L 碳酸钠，于 45～48℃ 放置 30min 后反萃取 10min。分层后，移取 5mL 反萃取水相于 10mL 比色管中，加入 5mL pH=9.4～9.5 的硝酸铵缓冲溶液(100mL 4mol/L 氨水 + 50mL 4mol/L 硝酸，稀释至 1L)，稀释至刻度，加入 1.0mL 0.035% $Hg(NO_3)_2$，放置在 35±5℃ 的水浴上加热 30min，迅速加入 1.0mL $(NH_4)_2S_2O_8$，1.0mL 棓酸在 30s 内摇匀。再放入水浴中恒温 1h。在 1cm 吸收池中以试剂空白为参比，用 UV-120s 分光光度计于 415nm 测定显色溶液的吸光度。测定猪肝中的钒，回收率为 107.5%～130% 测定钒。1 000 倍的 Fe，Co，Ni 和 Mn 不干扰测定。10 倍的钼干扰钒的测定，但猪肝中钼的含量低，故猪肝中的钼不干扰钒的测定。

(二)电感耦合等离子体质谱法测定动物组织中的钒等

电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)对周期表中的多数元素有很低的检出限，校正曲线动态范围广，进样效率高，缺点是基体效应、仪器漂移和分子离子峰干扰。用标准加入法、同位素稀释和样品稀释来校正基体效应比较麻烦。

将干燥的肝、蚝和动物肌肉放在高压微波酸溶样罐的聚四氟乙烯样品杯内，用硝酸消解。用电感耦合等离子质谱仪测定时，以 ^{9}Be，^{59}Co，^{103}Rh，^{159}Te 和 ^{209}Bi 为内标，它们的质量数可以照顾到各被测元素的分析。测定数据送到与仪器相联的 AT386 计算机中进行处理[167]。所有的计数率都根据内标强度进行校正，同时对分子离子峰干扰进行校正。测定生物样品中 ^{51}V 的检出限为 0.02μg/g。详情参见第十二节中的四(六)。

(三)高效液相色谱法测定蛤肉中的钒[21]

以间-苯基苯异羟肟酸(PBHA)为络合剂，氯仿溶剂萃取 V(Ⅴ)-PBHA 螯合物进行预富集，有机萃取物直接注入硅胶柱，以含有 9.4×10^{-4}mol/L PBHA 的甲醇-氯仿(3+97)为流动相，正相色谱测定了蛤肉中的钒。

移取含量≤5μgV(Ⅴ)的样品，置于100mL分液漏斗中，加入10mL水，8.8mL浓盐酸，用蒸馏水调节样品溶液总体积到25mL，用5mL 0.1%(M/V)PBHA氯仿溶液萃取30s，用0.2μm Anotop过滤器过滤有机相。将20μL萃取物试样直接注入预先用含有9.4×10^{-4}mol/L PBHA的甲醇-氯仿(3+97)平衡过的HPLC硅胶60柱中，以0.5mL/min的速度淋洗螯合物，在430nm进行检测。测定蛤肉中的钒时，将样品在110℃干燥至恒重，研成粉末。准确称取一定量(0.2～0.4g之间)的粉末样品置于烧杯中，加入25mL硝酸，在砂浴上加热消解，将消解液蒸发至干后，加入10mL 70%(M/M)高氯酸，继续加热消解，再次蒸发至干。用11.8mL 0.5mol/L盐酸，加热完全溶解白色的残留物。再加入13.2mL盐酸，使消解液的酸度变成6mol/L盐酸。用5mL甲基异丁酮分两次萃取铁。将水相蒸发至干，残渣溶解于16.2mL 0.5mol/L盐酸中，再加入几滴2×10^{-3}mol/L高锰酸钾，直到紫色不褪为止，以保证所有的钒氧化到V(Ⅴ)，测得总钒量。当进样量为20μL，钒浓度在0～200μg/L范围内与峰高成正比。在水相/有机相的相比为5:1和20:1时，钒的检出限分别为8.3和1.7μg/L($3S_D$)。测定189.9和42.1μg/L钒，相对标准偏差分别为2.2%和7.8%。

测定2μg钒，1 000倍量的醋酸根，草酸根，酒石酸根，高氯酸根，硝酸根，磷酸根，柠檬酸根，硫酸根，硼酸根，F^-，Cl^-，As(Ⅴ)，碱金属，Cr^{3+}，Al^{3+}，Zr^{4+}，Sn^{4+}，Mn^{2+}，Ba^{2+}，Ni^{2+}，Co^{2+}，Cd^{2+}，Pb^{2+}，Cu^{2+}；500倍量的Bi^{3+}，As^{3+}，Ti^{4+}，Se^{4+}，Zn^{2+}，Ca^{2+}，Zn^{2+}；250倍量的$T1^{+}$；100倍量的Tl^{3+}，Be^{2+}，钼酸根，高锰酸根；25倍量的Fe^{3+}和Hg^{2+}影响钒的吸光度≤5%。只有钨酸根的干扰严重。

五、钙化组织样品中钒的测定

(一)电感耦合等离子体原子发射光谱法测定骨中的钒等

Himansu等用浓硝酸消解骨样，滴加入30%的过氧化氢以完全破坏有机物。若骨中被测元素的含量很低，则需要通过聚(二硫代氨基甲酸盐)树脂柱进行预富集，用硝酸(3+1)溶解树脂消解产物，最后用ICP-AES法测定骨中的钒等，测定条件是：功率0.70kW，冷却气流量16L/min，不通辅助气，气溶胶雾化气流量0.8L/min，雾化器反压23～26Pa，观测高度13.5～18.5mm[81]。详情参见第八节中五(二)。

(二)石墨炉原子吸收光谱法测定骨骼中的痕量元素钒、铬、铜、锰、镍、锌等[22]

将约100mg样品在80℃干燥24h，在干燥器内冷却2h后称重。将样品放入25mL聚四氟乙烯容器内，加入1mL浓硝酸。在微波炉中以50%的磁控管功率辐照消解样品。冷却到室温后，打开容器，用水将样品稀释到10mL，再在微波炉中在上述同样条件下处理3min，所得到的样品溶液供以后测定各痕量元素之用，用PE-3030或PE-5000塞曼石墨炉原子吸收光谱仪测定，用自动进样器直接进样到热解管石墨炉中。实验中所用L′vov平台用热解石墨制做而成，测定各痕量元素的条件和结果见表5-5-6。

表5-5-6　骨骼中各痕量元素的测定条件和结果

元素	分析线(nm)	方法和基体改进剂	回收率(%)	RSD(%)	检出限(μg/g)
Ag	328.1	0.1%Pd+$Mg(NO_3)_2$	93.7	10.6	0.004
Al	309.3	$Mg(NO_3)_2$	95.4	6.4	0.080
Au	242.8	MIBK萃取，FGAAS	92.8	9.2	0.004
Be	243.9	0.2%$Mg(NO_3)_2$	93.9	6.9	0.003
Bi	223.1	APDC/MIBK萃取	94.0	7.9	0.010
Cd	228.8	0.5%$NH_4H_2PO_4$	94.8	4.5	0.024
Co	242.5	0.2%$Mg(NO_3)_2$	95.0	4.8	0.008
Cr	357.9	0.2%$Mg(NO_3)_2$	96.2	3.6	0.015
Cu	324.7	水稀释	96.8	4.9	0.050
Mn	279.5	0.2%$Mg(NO_3)_2$	94.5	4.0	0.010
Ni	232.0	DMC/MIBK萃取②	93.8	8.7	0.040

续表

元素	分析线(nm)	方法和基体改进剂	回收率(%)	RSD(%)	检出限(μg/g)
Pb	283.3	APDC/MIBK 萃取②	92.4	6.4	0.050
Se	196.0	氢化物发生法	93.1	10.6	0.070
V	318.4	铜铁试剂/MIBK 萃取	90.9	7.6	0.015
Zn	213.9	水稀释①	95.2	4.2	0.150

①火焰原子吸收光谱法测定,

②DMG = dimethylglyoxime,二甲基乙二肟。

APDC = Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵。

(三)石墨炉原子吸收光谱法测定骨、血和尿中的钒、铜、铁、锌等[23]

将骨样置于含有70%(*V*/*V*)乙醇的带盖聚丙烯试管中于-20℃保存。骨样在40℃脱水24h。称取100mg骨样置于23mL高压溶样罐的盛样容器内,加入1mL浓硝酸和3mL去离子水,在150℃消解4h。消解液定量转移到50mL聚丙烯容量瓶中,用去离子水稀释到刻度。移取4mL全血样品置于含有100μL 1 000IU/mL肝素钠的带盖聚丙烯试管中,另取4mL血样,加入肝素;以1 000r/min速度离心分离10min,分离血浆和血红细胞;再取4mL血样,放置凝血以得到血清,置于带盖聚丙烯试管中,于4℃保存。测定前,全血、血浆、血清和血红细胞用0.1%(*V*/*V*)Triton X-100稀释;尿样用0.1%(*V*/*V*)Triton X-100+0.01mol/L硝酸稀释;骨样用0.01mol/L硝酸稀释消解液。测定钒时,移取10μL稀释后的消解液注入里沃夫平台上,再注入10μL 0.1mg/L Pd+2%(*M*/*V*)柠檬酸的0.01mol/L硝酸+0.1%(*V*/*V*)Triton X-100溶液作基体改进剂。干燥温度120℃,在热解镀层石墨管内里沃夫平台上最大功率升温原子化,具体升温程序列于表5-5-7。测定铜、铁、锌和铝的进样量是20μL,用普通石墨管在管壁上原子化。Ar用作保护气,原子化阶段停止通Ar气。用氘灯校正背景,测量峰面积。

表 5-5-7　石墨炉升温程序

元素	灰化温度(℃)	升温时间(s)	保持时间(s)	原子化温度(℃)	原子化时间(s)
V	800	0	10		
	1 100	10	10		
	1 700①	5	5	2 700	6
Cu	900	10	5		
	1 200	5	5	2 200	5
Fe	500	5	10		
	1 300	10	15	2 500	5
Zn	500	10	15		
	300	5	1	2 100	5
Pb	600	30	15		
	600	0	10	2 000	5
Al	700	5	10		
	1 500	5	5	2 300	5

①CO流量300mL/min。

测定钒、铜、铁、锌、铅和铝的检出限,分别为0.4,0.3,0.5,0.1,0.1和0.5μg/L($3S_D$)。相对标准偏差≤3.0%。用标准物质进行质控,测定值与保证值相符,该法也可用于环境样品分析。

第六节 痕量铬的测定

一、引言

铬具有 $3d^5 4s^1$ 的电子构型，存在多种氧化态，最高氧化态为 Cr(Ⅵ)。对生物体有重要意义的是 Cr(Ⅵ)，Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅱ)。Cr(Ⅲ)离子的 3 个 d 电子都位于 3 个低能量的 d 轨道上，是最稳定的氧化态，反应速度慢。Cr(Ⅱ)离子不稳定，很容易被氧化为 Cr(Ⅲ)。Cr(Ⅲ)是生物体内最常见的，形成络合物的能力很强。铬在血液中的含量变化与许多病理变化有关，血液的正常铬值对全血是 0.0～0.2μg/g，对空腹血清是 0.14ng/mL，对血浆是 50ng/mL，测定铬可为疾病诊断提供依据。铬在人体内各部位的含量范围见表 5-6-1。

表 5-6-1 铬在人体内各部位的含量范围

物质	全血	血清	尿	唾液	脑脊液	骨①	牙①	指甲①
含量(mg/L)	0.023～0.107	0.00022～0.297	0.004～0.0094			0.101～40.1	15～40	3.2～6.2
物质	心脏	肺	肝	脾	肾	胃	脑	皮肤
含量(μg/g)	0.01～83.8	0.080～32	0.0054～12.7	5.5～100	0.03～24	0.32～1.24	0.043～3.50	1.2～41

①单位为 μg/g。

二、人发中铬的测定

(一)分光光度法测定人发中的铬[24]

在 pH＝4.6 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中，Cr(Ⅲ)与磺基偶氮氯膦(CPAmS)形成 1∶1 的络合物，在 622nm 处有最大吸收，摩尔吸光系数 $\varepsilon_{622nm}=2.99\times10^4 L/mol\cdot cm$，基于这一反应建立了测定人发中 Cr(Ⅲ)的方法。

将人发用洗衣粉和去离子水清洗干净，再在丙酮中浸泡 10min，在烘箱中于 60℃ 烘干。称取 1.000g 烘干后的发样置于 150mL 烧杯中，加入 20mL 硝酸和高氯酸混酸(1＋1)，盖上表面皿，放置在沸水浴上加热消解，发样消解完全后，再在电热板上加热，直至无黄烟放出和溶液褪色。放置冷却后，转移到 500mL 容量瓶中，用去离子水定容。移取 1.0mL 试液于 25mL 容量瓶中，加入 2.0mL 1% $NH_2OH\cdot HCl$ 溶液，5mL pH＝4.6 的 HAc-NaAc 缓冲溶液，2.0mL 0.05%CPAmS 溶液，用去离子水定容，摇匀。放置在沸水浴上加热 5min，取出冷却。显色溶液吸光度在 24h 内变化小于 5%。移取试液于 1cm 吸收池中，以试剂空白为参比，在 622nm 测定显色溶液的吸光度。Cr(Ⅲ)浓度在 0～1.0μg/mL 范围内与吸光度之间具有良好的线性关系，相关系数 γ＝0.999 3。测定发样的加标回收率为 99.6%。以相对标准偏差为 5% 作为判别标准，500μg 的 Mg^{2+}；200μg 的 Cu^{2+}，Si(Ⅳ)；150μg 的 Sn^{2+}；100μg 的 Ca^{2+}，Fe^{3+}，Zn^{2+}，Ni^{2+}，Pb^{2+}，Mo(Ⅵ)；50μg 的 Al^{3+}；30μg 的 Cr(Ⅵ)，Mn^{2+}；10μg 的 Co^{2+}，Hg^{2+} 不干扰 15μg 铬的测定。加入 3mL 30% 的磺基水杨酸作掩蔽剂，铁量达到 3mg 也不干扰测定。

(二)质子激发 X 射线荧光法测定人发中的铬、锰、铁、镍、铜、锌等[25]

食道癌在中国是一种发病地区较广、危害严重的疾病之一，其病因目前仍不完全清楚。某些研究表明，痕量元素在引发癌变中起着重要的作用。用质子激发 X 射线荧光法(PIXE)测定了高发病区食道癌患者、食道上皮增生者和正常人的头发中的铬、锰、铁、镍、铜、锌等，用判别分析研究了癌变与痕量元素的相关关系。

414 例发样采自居住在河南鹤壁煤矿年龄在 41～60 岁的人。其中 47 例是食道癌患者，177 例是食道上皮增生者，190 例是正常人。发样用 50℃ 5% 中性洗涤剂溶液洗涤 4min，随后用去离子水清洗 5 次。将洗好的发样放置在烧杯中，放入烘箱内于 80℃ 烘 6h，直到发样的重量没有变化，保存在干燥器内。称取 30mg 干燥发样，放入日本 LTA-154 型低温灰化器内灰化 24h，用 4mol/L 高纯硝酸溶解灰化残留物，再加入适量的内标钇溶液。移取 10μL 试液置于 3μm 厚的 Mylar 膜的中央，Mylar 膜中央预先用 0.05% 聚乙烯吡咯烷酮溶液处理过。试样放置在干净的容器内于室温下干燥之后，用中国科学院高能物理所的 PIXE 装置测定发样中的铬、锰、铁、镍、铜、锌等。测得食道癌患者(c)、食道上皮增生者(m)和正常人(n)头发中痕量元素的浓度列于表 5-6-2。

表 5-6-2　头发中痕量元素的浓度(μg/g)

元素	食道癌患者	食道上皮增生者	正常人	$P_{c,n}$	$P_{m,n}$	$P_{c,m}$
Si	379.4±192.3	322.3±293.4	256.1±93.9	<0.01	<0.01	>0.05
P	520.5±224.1	529.3±194.8	597.3±203.4	<0.05	<0.01	>0.05
S	177.3±913.2	1528.7±567.8	3636.0±1596.0	<0.01	<0.01	>0.05
Ca	1059.5±382.3	1225.9±418.3	1690.3±692.4	<0.01	<0.01	<0.05
Cr	0.25±0.24	0.21±0.24	<0.12	<0.01	<0.01	>0.05
Mn	1.16±0.60	0.99±0.57	1.82±0.90	<0.01	<0.01	>0.05
Fe	12.3±2.7	18.1±6.1	16.0±6.0	<0.01	<0.01	<0.01
Ni	0.52±0.36	1.16±0.79	1.68±0.94	<0.01	<0.01	<0.01
Cu	12.8±1.6	15.0±5.1	14.9±5.0	<0.01	>0.05	<0.01
Zn	212.9±32.5	215.7±41.1	199.7±44.7	>0.05	<0.01	>0.05
Pb	8.6±9.6	13.2±12.9	12.3±10.0	<0.05	>0.05	<0.05
Sr	10.0±4.1	7.67±3.54	7.9±3.7	<0.01	>0.05	<0.01

注:表 $P_{c,n}$、$P_{m,n}$和 $P_{c,m}$分别代表对食道癌患者和正常人、食道上皮增生者和正常人、食道癌患者和食道上皮增生者头发中痕量元素浓度之间差异进行显著性检验时所选取的显著性水平。

统计检验表明,差异是显著性或高度显著性的。用判别分析进行分类,对正常人、食道上皮增生者和食道癌患者分类的正确率分别为 75.5%、63.3%和 76.6%,平均分类正确率为 71.6%。人发中的 Ca 和 Ni 浓度随癌变的严重程度而减少,而人发中的 Sr 和 Si 浓度随癌变的严重程度而增加,这 4 个元素浓度的变化对诊断食道癌有重要的指示作用。

(三)仪器中子活化法测定人发中的铬等

将头发样品和标样(固体标样为单质硫,液体标样移取 20 滴于定量滤纸上),进行短时间辐照的样品用聚乙烯袋封装、进行长时间辐照的样品用聚乙烯袋封装后,外面再用高纯铝箔包裹。将人发样品和标样同时在中子通量为 $1.0\times10^{11}n/cm^2\cdot s$ 条件下辐照 50h 和中子通量为 $6.0\times10^{12}n/cm^2\cdot s$ 条件下辐照 100s。在相同的条件下测量各元素特征峰面积,用 S-80 多道(4096 道)计算分析系统处理数据,计算发样中各被测元素的含量[173]。用此法测定了成都地区 41 例 3 个月至 4 周岁儿童头发中的 26 个元素的含量,测定铬的平均值为 3.59μg/g,相对标准偏差为 2.7%($n=6$)。参见第十三节中的二(三)。

三、体液中铬的测定

(一)石墨炉原子吸收光谱法测定血清中的铬和锰[26]

用常规法取血样放于石英管内,在冰箱内于 4℃保存。以 0.2% TritonX-100 1∶1 稀释血液,直接进样于涂锆热解石墨管,管壁原子化法测定锰,L'vov 平台原子化法测定铬。用峰面积法记录原子吸收信号,积分时间对铬和锰分别为 5s 和 3s。测定条件见表 5-6-3。

表 5-6-3　测定铬和锰的条件

波长(nm)	等电流(mA)	干燥阶段		灰化阶段		原子化阶段		检出限(ng/mL)
		温度(℃)	时间(s)①	温度(℃)	时间(s)①	温度(℃)	时间(s)①	
Cr 357.9	25	110	10/20	1 100	20/20	2400	0/4	0.147
Mn 279.5	10	110	10/35	1 100	20/20	2400	0/2	0.096

①时间(s),/上面的数字指升温时间,/下面的时间指保持时间。

加标平均回收率对 Cr 和 Mn 分别为 95.2%和 90.3%。相对标准偏差分别为 3.54%和 2.75%。本法比较好地克服了基质中有机物和无机盐的干扰，提供了一个准确、快速和直接测定血样中铬和锰的方法。

时彦等用石墨炉原子吸收法测定了脐血血清、血液病儿童和成人血清中的铬和锰[27]。测定脐血血清时，采取胎儿娩出后的静脉血；测定血液病儿童和成人血清时，采取早晨起来未进食前的空腹静脉血。用一次性注射器采集空腹血样，置于聚乙烯管内，静置 3h 后离心分离，移取上层清液置于另一支聚乙烯管内，保存于 -20℃ 的冰箱中备用。测定时，取 200μL 血清置于试样杯中。用 600μL 经 0.01mol/L HNO_3(含 0.1% Triton X-100)1:4(体积比)稀释后，在日立 180-80 型偏振塞曼原子吸收分光光度计上直接进行测定。测定条件如下：光谱通带对铬和锰分别为 1.3nm 和 0.4nm，灯电流均为 7.5mA，进样量为 20μL，氩载气流量为 200mL/min，原子化阶段停气。采用峰面积测量方式，分析线是 Cr 357.9nm 和 Mn 279.5nm。使用热解涂层平台管原子化器，升温程序见表 5-6-4。

表 5-6-4 原子化器的升温程序

升温阶段	Cr		Mn	
	温度(℃)	时间(s)	温度(℃)	时间(s)
干燥	50　90	15.0	50　90	15.0
	90　120	15.0	90　120	15.0
灰化	150　800	15.0	150　1000	15.0
	800　800	15.0	1 000　1 000	15.0
原子化	2 800　2 800	5.0	2 600　2 600	5.0
除残	2 900　2 900	3.0	2 800　2 800	3.0

测定过程中，用牛血清标准物质(GBW09131)进行质控。测定 16.1ng/mL 铬和 4.26ng/mL 锰，相对标准偏差分别为 4.89%和 4.78%($n=10$)。回收率分别为 96.3%～103.3%和 97.0%～104.0%。测定铬和锰的检出限分别为 13.8pg/mL 和 6.9pg/mL。

(二)电感耦合等离子体-质谱法测定全血中的铬和镍[28]

用聚四氟乙烯注射针采集血样，加入抗凝血剂肝素，于 -20℃ 保存在清洁的聚乙烯容器内。移取 1～3mL 血样置于内衬聚四氟乙烯的容器中，加入硝酸和过氧化氢各 2mL，在 MLS-1200 MEGA 型微波炉中完全消解，除去有机样品中高含量碳，以消除 $^{40}Ar^{12}C$ 离子对测定 ^{52}Cr 同位素峰的严重干扰，用 Perkin-Elmer Sciex Elan 500 型 ICP-MS 仪进行测定，等离子体的氩冷却气流量 16L/min，辅助气流量 0.9L/min，试样雾化气流量 1.0L/min。被分析离子是 ^{52}Cr 和 ^{60}Ni。以内标的 ^{103}Rh 为参比离子，以消除进样过程中因溶液粘度变化和电离过程中共存干扰离子形态变化而带来的影响。为了消除干扰离子峰对测定的影响，^{52}Cr 峰计数按下式校正：

$$^{52}\text{Cr 计数-(}^{13}\text{C 计数} \times \text{CF)}$$

式中，CF 是质量 52 和质量 13 之比，可用 0.1%甲醇溶液测定在这两个质量数处的计数来得到。^{60}Ni 峰计数按下式校正：

$$^{60}\text{Ni 计数} - (^{43}\text{Ca 计数} \times \text{CF})$$

式中，CF 是质量 60 和质量 43 之比。在这两个质量数处的计数可用纯硝酸钙溶液测得。

测定铬和镍的动态线性范围，对铬是 0.03～30μg/L，对镍是 0.04～40μg/L。检出限分别为 0.03 和 0.04μg/L。测定 1.0μg/L 铬和 0.5μg/L 镍，回收率分别为 95.0%和 100.5%，相对标准偏差分别为 4.8%和 5.5%。

测定镍时，主要可能干扰的离子是 $^{44}Ca^{16}O$ 和 $^{37}Cl^{23}Na$，但这类干扰的离子很稀少，因此，测定 ^{60}Ni 同位素峰能获得满意的结果。

(三)石墨炉原子吸收光谱法测定人尿中的铬[29,30]

用硝酸将尿样酸化到 1%(V/V)，基于捷非氏(Jaffe)反应测定尿中的肌酐酸。用含有 0.25% Triton X-100 的 1%(V/V)HNO_3 稀释剂将尿样稀释(1+1)，加入表面活性剂是为了清除基体干扰，以省去灰化操作。移取 20μL 尿样于非涂层石墨管或热解石墨管中，分别按下述的条件进行测定。用非涂层石墨管测定，干燥温度 140℃，斜坡升温时间 1s，保持时间 12s，最大功率升温到原子化温度 2 400℃，原子化时间 5s，清洗除残温度 2 700℃，清洗时间 4s，保护气流 50mL/min，原子化阶段停止通保护气，测量峰高吸光度，氘灯校正背景。检出限($2S_D$)为 0.19μg/L，回收率为 98±4%，测定 15.3μg/L 的铬，相对标准偏差为 0.9%。用热解石墨管测定，干燥温度 150℃，斜坡升温时间 1s，保持时间 20s，最大功率升温到原子化温度 2 400℃，原子化时间 2s，清洗除残温度 2 700℃，清洗时间 4s，保护气流 30mL/min，原子化阶段停止通保护气，测量峰面积吸光度，塞曼效应校正背景。检出限($2S_D$)为 0.26μg/L，回收率为 102±3%，测定 15.3μg/L 的铬，相对标准偏差为 3.0%。该法的特点是省去

了灰化操作，节省了时间。测定尿中的铜和血中的铅，省去灰化操作也不影响背景。

(四)石墨炉原子吸收光谱法测定人眼视网膜下液中铬、锰[31]

移取 10μL 人眼视网膜下液置于洗净和干燥好的塑料烧杯中，加入 10μL 样品和 100μL 0.1mg/mL 的硝酸镁和硝酸钯混合基体改进剂，用去离子水稀释至 10mL，混合均匀。用微量注射器吸取 20μL 试液直接注入到 L'vov 平台上，按表 5-6-5 中的原子化条件进行测定，在原子化阶段停止通氩保护气。合适的基体改进剂用量为 10～30μg/mL 的钯和镁。

表 5-6-5 测定铬和锰的条件

阶段	铬		锰	
	温度(℃)	升温/保持时间(s)	温度(℃)	升温/保持时间(s)
干燥	200	1/20	200	1/20
灰化	500	10/30	500	10/30
	1 000	10/40	1 600	1/40
原子化	2 600	0/5	2 600	0/5
清洁	2 700	1/5	2 700	1/5

使用混合基体改进剂和平台原子化技术，可使锰的灰化温度提高到 1 600℃，消除了基体钠盐的干扰。1～3mg/mL 的钠；200μg/mL 的 K；20μg/mL 的 Fe, Cu, Zn, Ba, Sr, Si, P 和 S 不干扰测定。测定铬和锰的检出限分别为 5.6×10^{-11}g 和 9×10^{-11}g。6 次平行测定的相对标准偏差分别为 8.7% 和 7.5%。

(五)石墨炉原子吸收光谱法测定人乳中的铬[32]

将 0.9mL 人乳直接和 0.1mL 3% $Mg(NO_3)_2$ 基体改进剂溶液混合均匀。将 20μL 混匀后的样品注入石墨管内的 L'vov 平台上，在 30s 升温到 120℃，干燥试样 5s，在 100s 内升温到 200℃，保持 2s，再在 20s 内升温到 1 100℃ 灰化试样，灰化时间 20s，快速升温到原子化温度 2 600℃，原子化 15s。氩保护气流量为 300mL/min，原子化阶段停气。除残温度为 2 600℃，除残时间为 20s。方法的平均回收率为 95%，室内相对标准差为 2.63%，检出限为 0.1μg/L。

(六)石墨炉原子吸收法测定渗析液中的铬等

Minoia 等用石墨炉原子吸收法测定人体渗析液中的铬等[89]，渗析液用水以 1+34(*V*/*V*)稀释，直接吸取 20μL 水稀释试液注入热解石墨管内的 L'vov 平台上，最大功率升温原子化。氩气作保护气，原子化阶段停气。测定 Cr 的条件是：分析线 Cr 357.9nm，干燥温度 120℃，灰化温度 1 400℃，灰化时间 40s，原子化温度 2 300℃，原子化时间 5s。平均回收率为 96.9%～98.9%，相对标准偏差小于 10%，方法的检出限为 0.04μg/L。详情请参见第九节中的三(六)。

四、脏器和软组织中铬的测定

(一)全反射 X 射线荧光和等离子体质谱法测定贻贝、菠菜等生物样品中的铬等

在加压消化罐内，用浓硝酸消解样品。用全反射 X 射线荧光法测定时，在石英玻璃载片上制样，以镓为内标，用 EXTRAⅡ型全反射 X 射线荧光仪分析。用等离子体-质谱法测定时，在试液中加入二次蒸馏水和铑标准溶液后，用 ELAN 500 型等离子体质谱仪测定[55]。详细测定条件参见第七节中的四(三)。全反射 X 射线荧光法可以不考虑基体效应，不要特殊的校正样品，制样简单，一个样品可多次重复测定，更适合于快速多元素同时测定。等离子体质谱法则可以分析同位素。

(二)质子激发 X 射线荧光法测定人组织器官中的铬等

童永彭等用质子激发 X 射线荧光法(PIXB)测定人组织器官中的铬、铁、锰、铜、锌等[77～79]。将自然或人工流产后的胎儿立即进行解剖取出肝、脑、肾、肺和胃，用去离子水洗净，用钛刀切取各器官的湿组织，加入二次蒸馏水匀浆，用尼龙膜过滤，加热除去滤液水分，再在低温灰化炉中灰化样品，用钇内标溶液溶解灰化残留物。移取一定的试液制靶，在全自动质子诱发 X 射线荧光仪上用 PIXE 内标法定量测定 Fe, Cr 等。详情请参见第八节中的四(六)。

Hall 等用 1～5MeV 质子束激发样品同时产生 X 射线荧光(PIXE)和 γ 射线荧光(PIGE)，测定了生物样品中的铬、铁、镍、铜等[165]。PIXE 的优点是能同时测定从 Na(*Z*=11)到 U(*Z*=92)的各种元素，所需样品量和制备样

品工作量很少,无试剂空白,但不能测定原子序数 $Z<11$ 的轻元素和分析不同的同位素。而 PIGB 能分析原子序数 $Z<11$ 的轻元素和同位素,将生物样品放置在液氮内冷冻干燥,研磨为很细的均匀粉末,掺入内标钇的乙醇溶液,压成直径为 14mm 的片,将片状样品粘在聚丙烯膜,膜再固定在塑料裁片上。在 1 大气压氦气中,受质子束辐照激发,同时产生 X 射线发射和 γ 射线发射。X 射线由 PGT Si(Li)探测器检测,γ 射线由高纯 PGT Ge 探测器检测。经放大后的 γ 射线和 X 射线信号分别送到 2048 和 4096 通道分析器,由计算机解谱和计算。分析工作严格按照美国化学会环境化学数据采集和评价规范进行。测定的相对标准偏差≤7%。所建立的分析方法已用于产妇初乳、精子、卵胞液、胎儿组织、牙、骨、树年轮和苔藓中从 Li 到 U 的多种元素的测定。详情参见第十二节中的三(九)。

(三)电感耦合等离子体-质谱法测定动物组织中的铬等

电感耦合等离子-质谱法(ICP-MS)对周期表中的多数元素有很低的检出限,校正曲线动态范围广,进样效率高,缺点是基体效应、仪器漂移和分子离子峰干扰。用标准加入法、同位素稀释和样品稀释来校正基体效应比较麻烦。

将干燥的肝、蚝和动物肌肉放在高压微波酸溶样罐中聚四氟乙烯样品杯内,用硝酸消解。用电感耦合等离子质谱仪测定时,以 ^{9}Be, ^{59}Co, ^{103}Rh, ^{159}Te 和 ^{209}Bi 为内标,它们的质量数可以照顾到各被测元素的分析。测定数据送到与仪器相联的 AT386 计算机中进行处理[167]。所有的计数率都根据内标强度进行校正,同时对分子离子峰干扰进行校正。测定生物样品中 ^{53}Cr 的检出限为 0.01μg/g。详情参见第十二节中的四(六)。

(四)中子活化法测定肝、肾和肺中的铬等

支敏等用中子活化法测定肝、肾和肺中的铬等[95]。由死亡后 48h 内的尸体采集肝、肾和肺样,钛刀将样品切成 1~2cm³ 小块,用液氮冷冻发脆法使样品均匀化,用玛瑙研钵磨细。样品用纯铝箔包裹,辐照的中子通量为 $1\times10^{13}n/cm^2\cdot s$,辐照时间 44h,冷却时间 2~3 星期,辐照时,样品冷却水温需保持在 45℃ 以下。放射性用 Ge(Li)探测器连接 CANBERRA S-80 多道分析器测量,测量时间 3 600s。采用活化分析专用 SPAN 程序由 PDP-11/34 计算机处理数据,计算峰面积和含量。测定长寿命核素 ^{51}Cr,在置信度为 95% 时的探测限是 Cr 3.6×10^{-7}g。详情请参见第九节四(四)。

五、钙化组织样品中铬的测定

(一)石墨炉原子吸收光谱法测定骨骼中的铬等

Minoia 等在微波炉中用浓硝酸消解样品,以 0.2% $Mg(NO_3)_2$ 为基体改进剂,在 L′vov 平台上原子化,用 PE-5000 塞曼石墨炉原子吸收分光光度计测定了骨骼中的铬等[22],详细的测定条件请参见第五节中的五(二)。方法的检出限为 0.015μg/g,回收率为 96.2%,相对标准偏差为 3.6%。

(二)同位素激发 X 射线荧光测定指甲中的铬、锰、铁、镍、铜、锌等[33]

取双手的指甲 0.15~0.2g,用 5% 海鸥牌洗涤剂浸泡 2h,再用蒸馏水洗净,晾干,置于石英坩埚内,放在马福炉内于 500℃ 灰化约 2h,直到变为灰白色为止。加入 0.1mL 含有 100μg 钇的内标溶液溶解灰化残留物。将溶液滴在 6μm 涤纶膜上制靶。用同位素激发 X 射线荧光,用能量色散 X 射线荧光仪测量 30min,获得 X 射线谱,计算特征峰面积和指甲样品中各元素的相对含量。测定了指甲中的 Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, K 和 Ca,发现恶性肿瘤病人指甲中 Ni 含量明显地低于正常人指甲中的 Ni 含量。

第七节　痕量锰的测定

一、引　　言

锰具有 $3d^5 4s^2$ 的电子构型,已知存在 11 种氧化态,最高氧化态为 Mn(Ⅶ)。在体外除 Mn(Ⅱ)外,其余的氧化态都不稳定,−3 到 +1 氧化态的锰很少见,+4 到 +7 氧化态锰的重要化合物都是与氧结合的,是氧化剂。在体内,Mn(Ⅲ)也是重要的,如含锰超氧化歧化酶中锰的氧化态就是 +3 价。配位体对 Mn(Ⅱ)的亲和力比对 Zn(Ⅱ)和 Cu(Ⅱ)要低得多。大多数氧化态的锰具有顺磁性,由于存在未成对电子,故可用核磁共振(NMR)和电子自旋共振(RSR)来研究锰离子的性质。锰在人体内各部位的含量范围见表 5-7-1。

表 5-7-1 锰在人体内各部位的含量范围

物质	全血	血清	尿	唾液	脑脊液	骨①	牙①	指甲①
含量(mg/L)	0.001 6～0.12	0.005 4～0.098	0.003～0.297	0.002 5～0.07	0.000 7～0.002	0.5～13.7	5～25	0.66～2.1
物质	心脏	肺	肝	脾	肾	胃	脑	皮肤
含量(μg/g)	0.09～23	0.23～50	0.5～150	0.091～30	0.4～91	1.03～2.57	0.20～34	0.03～22

①单位为 μg/g。

二、人发中锰的测定

(一)催化动力学光度法测定人发中的锰[34]

在 HAc-NaAc 介质中，基于痕量 Mn(Ⅱ)催化高碘酸钾氧化亮绿增色反应，建立了分光光度测定痕量 Mn 的方法。将人发样品置于丙酮内浸泡 12h，然后清洗和烘干。称取 2.5g 发样，加入约 7mL 混酸〔HNO_3:$HClO_4$ = 3:5〕，浸泡 24h 后加热消解发样，蒸发除去过剩的酸，用去离子水稀释，定容至 50mL。分别移取 1.0×10^{-3}mol/L 亮绿溶液 1.0mL 置于两支比色管中，其中一支管中加入试液，另一支管中不加试液，然后依次在两管中加入 pH=4.9 的 HAc-NaAc 缓冲溶液 2.0mL，3.07×10^{-3}mol/L 高碘酸钾溶液 3.0mL，最后用去离子水稀释到 25mL，盖紧塞子，放入 90℃ 的恒温水浴内加热 14min，将比色管从水浴内取出，并迅速放入冰水内冷却 5min，在 1cm 比色皿中以去离子水为参比，在 640nm 分别测量非催化反应溶液的吸光度 A_0 和催化反应溶液的吸光度 A，以 ΔA 对 Mn(Ⅱ)作图，在 Mn(Ⅱ)浓度为 0～0.6μg/25mL 范围内具有良好的线性关系。方法的检出限 8.56×10^{-10}g/mL ($3S_D$)，相对标准偏差 1.41%。4 000 倍量的 K^+，Na^+，F^-，Cl^-；2 000 倍量的 Ca^{2+}，Cd^{2+}，SO_4^{2-}；1 000 倍量的 Ag^+，Pb^{2+}，Zn^{2+}，Se(Ⅳ)，W(Ⅵ)，Cr(Ⅵ)；500 倍量的 Mg^{2+}，Si(Ⅳ)，PO_4^{2-}；100 倍量的 Ni^{2+}，V(Ⅴ)，Cu^{2+}，As(Ⅲ)，Al^{3+}，NO_3^-；28 倍量的 Fe^{3+}，Co^{2+} 不干扰测定。

(二)催化荧光光度法测定人发和人尿中的锰[35]

罗丹明 6G 是一种吡喃类碱性染料，在水溶液中发射非常强的黄绿色荧光，在近中性介质中，以铵三乙酸为活化剂，锰催化高碘酸钾迅速氧化罗丹明 6G，使后者的荧光熄灭。此反应为假零级反应，表现活化能为 E = 58.73kJ/mol。基于此效应建立了测定人尿和人发中的锰的方法。

将洗净除去外源污染后的发样或尿液，加 5mL 硝酸和高氯酸(3+5)混酸，浸泡过夜，低温消解 40min。蒸发至近干，用去离子水定容，摇匀后备用。在 25mL 容量瓶中，加入 2.7mL pH=6.8 的磷酸二氢钾-氢氧化钾缓冲溶液，2.35mL 5.0×10^{-3}mol/L 胺三乙酸溶液，0.32mL 1.0×10^{-4}mol/L 罗丹明 6G 溶液，加水至约 20mL，摇匀，再加入 2.85mL 5.0×10^{-4}mol/L 高碘酸钾，然后移取一定量的试液于容量瓶中，用去离子水稀释至刻度，摇匀，置于 70±0.2℃ 的恒温水浴中加热 10min。从水浴中取出容量瓶，迅速在流水中冷却 3min 以终止反应，将溶液冷却至室温后，在 RF-540 型荧光光度计上，以波长 348nm 光激发荧光，在 548.3nm 波长测定发射的荧光强度 F，同时测定试剂空白的荧光强度 F_0，计算 $\Delta F = F_0 - F$。锰含量在 0.04～1.00ng/mL 范围内，与 ΔF 之间具有良好的线性关系，γ=0.9999。检出限为 0.018ng/mL，回收率为 96%～103%，测定 0.40ng/mL 锰，相对标准偏差为 2.2% (n=11)。10^6 倍量的 K^+，Na^+，Cl^-，F^-，NO_3^-，BrO_3^-，SO_4^{2-}；5×10^5 倍量的 $C_2O_4^{2-}$；10^4 倍量的 Cd^{2+}，Ni^{2+}，As(Ⅲ)，W(Ⅵ)，Br^-，ClO_3^-，ClO_4^-；10^3 倍量的 Cu^{2+}，Zn^{2+}，Pb^{2+}，Hg^{2+}，Mg^{2+}，Ca^{2+}，V(Ⅴ)，Si(Ⅳ)，I^-；10^2 倍量的 Fe^{2+}，Zr(Ⅳ)，Se(Ⅳ)，Sn(Ⅳ)；20 倍量的 Co^{2+}，Cr(Ⅵ)，Sb(Ⅴ)，Ge(Ⅳ)；10 倍量的 Ag^+，Bi^{3+}，NO_2^-；5 倍量的 Cr^{3+} 均不干扰 0.40ng/mL 锰的测定。

(三)原子发射光谱法和原子吸收光谱法测定人发中的锰

朱敏用原子发射光谱法测定了人发中 Mn, Cr, Cu, Fe, Ni, Zn, Ag, Al, Ca, Mg, P, Pb, Sn, Ti 等 14 个微量元素[36]。取长约 3cm 的人发 0.5g，在烧杯中剪碎成 5mm 长，在 50℃ 的 1% 中性洗涤剂溶液中洗涤。通过铺有 80 目尼龙网布的漏斗滤去洗涤液，再用约 50℃ 的温热自来水和蒸馏水洗涤发样，去除洗涤液。将发样放入烘箱内于 65℃ 烘干。称取烘干后的发样 0.1g，置于 5mL 瓷坩埚内，先在马福炉中于 200℃ 炭化，再在 510℃ 保温 1h。将

坩埚从马福炉内取出冷却后，加入 10mg 缓冲剂(SiO_2:NH_4I:Na_2SO_4:C = 2.5:20:5:72.5)，混合均匀后，全量装入孔型电极中，加入一滴滴加液(1:1 乙醇含有 5%蔗糖和 50% NH_4I)。放入烘箱内，于 105℃ 烘干。用交流电弧 7～15A 激发 10～55s。用一米平面光栅光谱仪摄谱，使用狭缝宽度 0.16mm，狭缝高度 12mm。检出限对 Mn，Cr，Cu，Fe，Ni，Zn 分别为 0.02，0.01，0.6，0.08，0.06，1.0μg/g，相对标准偏差≤9.7%。

何南珍用火焰原子吸收光谱法测定了大学生头发中的 Mn，Fe，Cu 和 Zn，并与儿童和老年组进行了比较[37]。用不锈钢剪刀剪取发际至耳后从发根部起 2～3cm 的头发约 1g，用 1%的中性洗涤剂清洗干净，用浓硝酸和高氯酸混酸消解发样，用 GFU-201 原子吸收分光光度计测定 Mn，Fe，Cu 和 Zn。统计检验表明。在显著性水平 α = 0.01 时，儿童组发锌值显著地低于青年和老年组，老年组的发铁值显著地低于儿童组和青年组。

陈菊英等用火焰原子吸收法测定人发中的锰等[152]。发样置于 50mL 聚四氟乙烯坩埚中，用硝酸和高氯酸混酸在电热板上加热消解发样，或放在瓷坩埚中在马福炉内用干法消解发样，用含 0.2% $SrCl_2$ 的 2%的 HCl 加热溶解残留物，用火焰原子吸收光谱法测定锰，测定条件是：分析波长 Mn279.5nm，灯电流 5mA，光谱带宽 1.3nm，燃烧器高度 7.0mm，乙炔压力 0.25kg/cm^2，空气压力 1.6kg/cm^2。本法的线性范围为 0.10～1.00μg/mL。加标回收率为 96%～100.6%。详见第十二节中的二(四)。

(四)单扫描极谱法测定人发中的锰、铬、锌、铁和铜[38]

取头后距头皮 3～4cm 发样约 1g，置于烧杯中，用中性洗涤剂浸泡 90min，用蒸馏水冲洗除去发样上的洗涤剂泡沫，再用去离子水冲洗 3～5 次，于 100～120℃ 烘干。冷却后，准确称取发样约 0.5g 置于烧杯中，加入 9mL 浓硝酸，盖上表面皿，放置过夜。再加入 3mL 高氯酸，加热消解发样，直至溶液变得无色透明，赶尽白烟。若溶液呈黄色，再补加 3mL 混酸(硝酸:高氯酸 = 3:1)，继续加热，直至消解液无色透明。用少量 0.5mol/L HCl 溶解残渣，将消解液转入 50mL 容量瓶中，用去离子水稀释至刻度。移取 6mL 试液盛于 25mL 比色管内，加入 3.75mL 1.0mol/L 乙二胺溶液，3.75mL 5.0×10^{-2}mol/L 三乙醇胺溶液，2.5mL 0.25mol/L 硫氰酸钾溶液，混匀以后转移到电解池中，在 JP-2 型单扫描示波极谱仪上于 -1.35V 开始扫描，分别在 -1.42V、-1.63V 和 -1.71V 测量锌、铁和锰的峰高。再加入 1.25mL 硫酸溶液(1+2)，混匀以后，由 -0.3V 开始扫描，在 -0.48V 测量铜的峰高。在浓度 Mn 0.02～0.5μg/mL、Zn 0.05～1.4μg/mL、Fe 0.06～3.0μg/mL、0.04～1μg/mL 范围内，与峰高有良好的线性关系。测定锰、锌、铁和铜的最低检出浓度分别为 0.02μg/mL、0.03μg/mL、0.05μg/mL 和 0.04μg/mL。回收率为 82.0%～98.5%。

李永忠等用示波极谱法测定了人发中的锰[39]。准确称取 0.25g 洗净和干燥好的发样，置于 50mL 烧杯中，加入 5mL 混酸(硝酸:高氯酸 = 4:1)，盖上表面皿，在低温电热板上加热消解发样，直至消解液变得清亮，再加入 0.5mL 过氧化氢，蒸发至干，冷却加入 0.1mL HBr，摇匀，低温加热使消解液颜色褪至无色。冷却后，加 1mL 10% HCl 溶解消解产物，转移到 25mL 容量瓶中，用水释稀至刻度。移取 5mL 试液置于 25mL 容量瓶中，加入 2mL 0.1mol/L 硼砂溶液，0.2mL 5%抗坏血酸，1mL 0.004%动物胶，用水释稀至刻度。溶液 pH = 6～8，在 JP-1A 示波极谱仪上，用三电极系统测定 Mn(Ⅱ)的导数峰电流，Mn(Ⅱ)浓度在 1～800ng/mL 范围内与峰电流呈线性关系。对于测定 0.5μg/mL Mn(Ⅱ)，大量的 K，Na，Ca，Mg，Cl^-，Br^-，SO_4^{2-}，PO_4^{3-}，NO_3^-，ClO_3^- 不干扰测定。500 倍量的 Zn，Cu，Pb，Cd，Bi，Co，Ni，Al，Sr，Ba；100 倍量的 Mo，As，Ti，Sb，Sn，V，Hg，Be，Te，Ge，Se；10 倍量的 Fe(Ⅱ)，Ca，Tl，Pd，Ag，Au，Y 不干扰测定。加入抗坏血酸可消除 Cr(Ⅵ)，Fe(Ⅲ)对测定 Mn 的干扰。回收率为 97%～105%。检出限为 0.5ng/mL，相对标准偏差 0.28%(n = 9)。

(五)极谱络合吸附波法测定人发中的锰和铁

焦奎等用极谱络合吸附波法测定了人发中痕量锰和铁[40]。将采集的发样经洗涤除去发样外源污染物之后，称取 0.1g 发样置于 10mL 电解池中，加入 3mL 浓硝酸，盖上盖放置 1h，在电热板上于 70～80℃ 低温消解约 2h，直至消解液变为黄色透明。沿电解池壁加入 0.5mL 高氯酸，盖上电解池盖，升温至 130～140℃ 消解 4～5h，直至溶液变为无色透明。打开电解池盖，提高温度到 170℃，蒸发至干，冷却。加入 5mL 去离子水溶解消解后的残留物。如残留物难于溶解，加 2 滴盐酸在电热板上挥发后再加去离子水溶解。

准确移取 0.2mL 试液于 10mL 电解池中，加入 1mL 3mol/L 乙二胺溶液，1mL 0.1mol/L 酒石酸钾钠溶液，用去离子水稀释至 10mL，此时溶液的 pH = 11.7。用 JP-2 示波极谱仪测定 Fe(Ⅲ)在 -1.66V 的峰高。另外移取一定量试液，加入 1mL 乙二胺溶液和 1mL 酒石酸钾钠溶液，用去离子水稀释至 10mL，此时溶液的 pH = 11.7。测定 Mn(Ⅱ)在 -1.75V 的峰高。测定 Mn 和 Fe 的检出限均为 5×10^{-8}mol/L。线性范围分别为 1×10^{-7}～5×

10^{-6}mol/L 和 $1\times10^{-7}\sim1\times10^{-5}$mol/L。测定 1×10^{-6}mol/L 的锰和铁，其相对标准偏差分别为 4.5% 和 3.4%（$n=10$）。大量的 K^+，Na^+，Ca^{2+}，Mg^{2+}，Cu^{2+}，SO_4^{2-}，Cl^- 不干扰锰和铁测定，而大量的 NO_3^- 对测定有一定的影响。至少 50 倍量的 Zn^{2+}，In^{3+}，Sr^{2+}；10 倍量的 Pb^{2+}，Al^{3+}，Cr^{3+}，Cd^{2+}，Ni^{2+}，As(Ⅲ)，Mo(Ⅵ)，V(Ⅴ)等不干扰锰的测定，高浓度 Co^{+2}，Fe^{3+} 对测定锰有一定的影响。

后来，蔡玉璞和焦奎等又用极谱络合吸附波法和类似的操作测定了几种癌症病人头发中的锰及铁、铜、锌[41]。将采集的发样经洗涤除去发样外源污染物之后，用 HNO_3-$HClO_4$-H_2O_2 湿法消解发样。准确移取一定量试液置于 10mL 电解池中，加入 0.8mL 0.1mol/L 硼砂溶液、0.2mL 2% 抗坏血酸溶液、0.25mL 0.2% 动物胶，用水稀释约 10mL，测定 Mn(Ⅱ)在 −1.60V 处的峰高。另取一定量试液置于 10mL 电解池中，加入 1mL 20% 乙二胺溶液和 1mL 0.1mol/L 酒石酸钾钠溶液，用去离子水稀释至 9mL，测定 Fe(Ⅲ)在 −1.64V 的峰高。另取一定量试液置于 10mL 电解池中，加入 1mL pH=4.4 的 1mol/L HAc-NaAc 缓冲溶液，用去离子水稀释 9mL，测定Zn(Ⅱ)在 −1.03V 的峰高。再加入 1mL 4%KSCN 溶液，测定 Cu(Ⅱ)在 −0.55V 的峰高。用标准加入法定量锰、铁、锌和铜。用国家一级人发标准物质检验本法，测定值与保证值一致。测定的回收率高于 90%。

用该法测定了青岛地区健康人及各种癌症患者的发锰、铁、锌和铜，发现胃癌患者发锰值均高于健康人，而发铁、锌、铜值均低于健康人，乳腺癌患者的发锰值高于健康人，发锌和发铜值低于健康人。直肠癌患者的发锰和发锌值略低于健康人，发铁和发铜值略高于健康人；而甲状腺瘤患者的发锰值亦高于健康人。

（六）质子激发 X 射线荧光法测定人发中的锰、铬、铁、镍、铜和锌[42,43]

从颈部发际与枕骨之间剪取距头皮 0.5～3mm 的头发，在 1%～2% 洗衣粉溶液中浸泡 20min，用自来水洗涤，再在 5% 的海鸥洗涤剂中浸泡 1h，振荡 15min，再用去离子水洗净后，在 80℃ 烘干至恒重。取 30mg 发样置于 2mL 石英烧杯中，放入 LTA-154 型低温等离子体灰化炉内灰化 12～20h，用 8.6mol/L HNO_3 溶解，加入 20μL 钇内标溶液（含 Y 量约为 20μg），混匀。取 10μL 试液置于 3μm 厚的聚酯膜上。液滴面积尽量小于质子束斑的面积，制成直径为 ϕ4mm 的靶，靶厚约＜1mg/cm²。为获得均匀的样品膜，先在 Mylar 膜上滴约 3μL 一滴的 PVP 展开剂，过 5～20min 晾干后再滴加试液。用静电加速器产生的质子束激发被测元素的 X 射线荧光，由 Si(Li)探测器探测，谱信号经放大后，由多道脉冲分析器和计算机程序 PAXMF 解谱和计算各被测元素特征 X 射线的峰面积与各被测元素的含量。被测元素的含量 W_i 用内标法定量。

$$W_i=\frac{N_i}{\eta_{iy}}\Big/\frac{N_y}{W_y}$$

式中，N_i—被测元素的峰面积；N_y—内标元素的峰面积；W_y—内标元素的含量；η_{iy}—灵敏度因子。

用该法测定了鹤壁矿务局食管癌病人、癌前病变者头发中 Mn，Cr，Fe，Ni，Cu，Zn 等 26 个微量元素，并和正常人头发中微量元素含量做了对比，发现食管癌病人、癌前病变者和正常人头发中的 Mn，Cr，Fe，Ni，Cu，Zn，Si，P，S，Ca，Pb 等的含量有显著性差异。这为食管癌的诊断提供了依据，作者据此用模式识别对食管癌病人、癌前病变者进行诊断，判别成功率平均为 71.6%。

（七）中子活化法测定人发和粪便中的铜、锰等[44]

在枕部距头皮 0.5cm 处取长约 2cm 的发样，用洗洁精浸泡 1h，不断搅动，再用蒸馏水和去离子水洗净，在 40℃ 烘干，称取 100mg 样品制靶。分析粪便样品时，将全粪便样品混匀后取样，冷冻干燥，用聚乙烯膜密封制靶。将样品、标准和 SRM-1577a 牛肝标准参考物质同时用通量为 8×10^{11}n/cm²·s 的中子流辐照，用 Ge(Li)探测器连接 CANBERRA S-80 多道分析器和 PDP-11/34 计算机系统测量，用活化分析专用的 SPAN 程序处理数据。用中子辐照 10min，冷却 5min，测量 10min。可测定 ^{66}Cu，^{49}Ca，^{27}Mg，^{56}Mn，^{42}K，^{28}Al 等核素。用中子辐照 2h，冷却 2h，可测定 ^{69}Zn 核素。

三、体液中锰的测定

（一）电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定人血中的锰等

采集的血样经离心分离后吸取血清，用 HNO_3 稀释血清。等离子体光源工作频率 27MHz，入射功率 1.8～2kW，反射功率 0.05～0.8kW，阳极电流 0.4～0.5A，栅极电流 40～50mA。冷却气和辅助气压力 1～2kg/cm²，冷却气流量 0.7～0.8m³/h，辅助气流量 0.1m³/h（点火后关闭）。雾化样气压力 0.4～0.5kg/cm²，雾化气流量 0.018～0.02m³/h。样品提升速度 1～1.5mL/min。以分析线附近的背景为内标，选用的分析线是 Mn 260.5/Mn

260.4。用标准曲线法定量。检出限为 0.1μmol/L，回收率为 110%，线性范围为 0.06～2.3μmol/L[174]。参见第十三节中的三(一)节。

(二)原子吸收光谱法测定血中的锰、铬等

唐玉海等用原子吸收光谱法测定了肺结核患者全血中的锰、铬、钙和镁[45]。取空腹静脉血 2mL，在聚乙烯离心管内振荡完全溶血后，冰冻储存。取 0.5 血样置于加压溶样器的聚四氟乙烯溶样杯中，加入 1mL HNO_3 + 1mL H_2O_2，盖上盖子，于 130℃烘箱内消解 2h。消解结束后用去离子水释稀至一定体积，用岛津 AA-680 型原子吸收分光光度计石墨炉原子吸收法测定锰和铬，用火焰原子吸收法测定钙和镁。测定锰、铬、钙和镁标准曲线的线性范围分别为 0～50ng/mL、0～100ng/mL、0～2.0μg/mL、0～1.0μg/mL。在测定过程中，用 GBW-09101 人发标准物质进行质量控制。测量健康人各元素的平均值分别为锰 23.2 ± 16.7μg/L，铬 13.6 ± 5.0μg/L，钙 76.97 ± 21.56μg/L。肺结核病人各元素的平均值分别为锰 19.0 ± 11.2μg/L，铬 10.8 ± 8.0μg/L，钙 65.45 ± 24.07μg/L，镁 30.96 ± 8.87μg/L。测定的相对标准偏差小于 5%。李钦民等测定了铜、铁、锌、镉、铅、铬、钙、镁、钾等 10 种元素的含量[46]。用一次性注射器采集 5～6mL 血液，置于 10mL 聚乙烯试管中，在室温放置 2～3h，以 2 000r/min 的速度离心分离 10～15min，移取上层的血清置于 5mL 聚乙烯试管中，保存在 -20℃的冰箱内。用 0.1mol/L HNO_3溶液按 1:10 稀释血清样。用 GFU-202 型原子吸收分光光度计测定各元素的含量。回收率分别为锰 98.25%，铜 99.57%，铁 103.80%，锌 84.50%，镉 96.50%，铬 97.50%，铅 94.38%，钙 91.20%，镁 107.10%，钾 93.20%。结果表明，男、女血清铜含量分别为(11.11 ± 3.79)μmol/L 和 13.50 ± 4.93μmol/L，血清锌含量分别为(15.66 ± 2.53)和(17.09 ± 2.57)μmol/L，女性显著高于男性。血清铜含量与年龄呈负相关。

Apostoli 等用塞曼石墨炉原子吸收光谱法测定了血清和尿中微量元素锰[47]。血清和尿样在 -22℃保存 60 天无明显变化，若在 5℃保存，尿样和血样可分别保存 7 和 5 天。分析尿样时，取 1mL 尿样放入 5mL 聚丙烯管中，加入 1mL 基体改进剂溶液 0.2% $Mg(NO_3)_2$，混合均匀。用自动进样器进样，将 10μL 样品注在热解石墨管壁上。分析血清时，取 0.6mL 血清样放入 2mL 聚丙稀管中，加入 0.6mL 基体改进剂溶液 0.2% $Mg(NO_3)_2$，混合均匀。用自动进样器进样，将 10μL 样品注入热解石墨管内的 L'vov 平台上。原子化条件是：在 10s 升温到 120℃干燥试样，干燥时间为 20s，在 10s 内升温到 500℃，保持 10s，再在 10s 内升温到 1 300℃灰化试样，灰化时间 10s，最大功率快速升温到原子化温度 2 400℃，原子化时间为 4s。氩保护气流量为 300mL/min，原子化阶段停气。除残温度为 2 700℃，除残时间为 5s。测定条件是：灯电流为 30mA，分析线 Mn 279.5nm，测量峰面积。方法的平均回收率为 95%～99%，测定血清和尿的室内相对标准差分别为 5.5% 和 4.5%，检出限为 0.08μg/L。线性范围上限可到 10μg/L。

莫胜钧用石墨炉原子吸收光谱法测定了血和尿中的锰[48]。移取 0.5mL 血样置于石英坩埚中，放在马福炉中于 450℃灰化，用少量硝酸溶解灰分，蒸干。用 1.5mL 含有 50μg/mL 硝酸镁的 1% 硝酸溶液(基体改进剂)溶解残留物，溶解液用作试样。测定尿液时，用含有 100μg/L 硝酸镁的 1% 硝酸溶液(基本改进剂)按 1:1 比例稀释尿液制备试样。加入基体改进剂可使锰的灰化温度提高到 1 400℃和完全消除血样和尿样的背景吸收。用 P-E 2380 型原子吸收分光光度计测定试样中的锰，光谱通带宽度 0.7nm，灯电流 6mA，进样体积 20μL。测定波长 Mn 279.5nm。使用普通石墨管，石墨炉的升温程序见表 5-7-2。

表 5-7-2 石墨炉的升温程序

步骤	温度(℃)	斜坡时间(s)	保持时间(s)	氩保护气流量(mL/min)
1	100	1	30	
2	350	10	20	
3	1 400	10	20	
4	2 200	0	5	<50
5	2 600	1	5	

测定血样和尿样中的锰，加标回收率分别为 98.7% 和 102.6%，相对标准偏差分别为 1.7% 和 3.7%($n = 5$)。2 500μg/mL 的 K^+，Na^+，Ca^{2+}，Mg^{2+}，Fe^{3+} 和 10μg/mL 的 Cu^{2+}，Zn^{2+} 不干扰锰的测定。

(三)示波极谱法测定血清和尿中锰[49]

在醋酸盐缓冲溶液中，高碘酸氧化孔雀绿的褪色反应，可为痕量 Mn(Ⅶ)所催化，加入 H_2O_2 可以终止催化反应。根据孔雀绿在 -0.75V(vs. SCE)处峰电流的变化建立了测定痕量锰的方法。

移取 5mL 尿样置于 15mL 试管中，加入 0.5mL HNO_3 + H_2O_2(1 + 4)混合消解液，置于 120℃烘箱中烘干后，

再提高温度到 140℃ 加热 30min，冷至 100℃ 左右，往试管中加热 0.25mL HNO_3。将样品管放入 500mL 具塞广口瓶中，在 120℃ 烘 30min，每次趁热加入 0.2mL 混合消解液，直至样品变为无色，烘干。加入 2mL pH = 3.35～3.60 的缓冲溶液，1.0mL 饱和高碘酸钾溶液，加水至 10mL，摇匀。置于沸水浴中加热 10min，加入 0.20mL 6.8×10^{-4}mol/L 孔雀绿溶液，摇匀后，放置反应 10min，加入 0.05mL 0.088mol/L H_2O_2 终止催化反应。放置 60min 后，转移到电解池内，从起始电位 -0.4V 开始沿阴极方向进行导数扫描，记录和测定 -0.75V 处的峰电流，用标准曲线法定量。Mn(Ⅶ)浓度在 1～10μg/L 范围内与峰电流之间具有良好的线性关系，$\gamma = 0.9949$。方法的检出限为 0.001μg/L。测定的相对标准偏差为 5.12%。

尿样加入混合消解液后，在 10～20℃ 条件下，至少可保存 14 天而对测定结果无影响。0.5μg 的 Pb，Cu；0.1μg 的 Hg，Cr，Se，Cd；0.2μg 的 As，F，Fe；1μg 的 Zn 不干扰 0.32μg/mL 锰的测定。该法已用来测定电焊工尿样中的锰。

(四)电感耦合等离子体原子发射光谱法测定尿中的锰、铜、镍等[50]

移取 100mL 尿样，调节 pH = 6.5～7.0，用 Millipore 公司的 HA 型滤孔 0.45mm 滤膜过滤，以 5mL/min 流速通过 Metalfix 聚胺型螯合树脂柱(150～300mm，柱内径 1.7cm，长 30cm)，用去离子水淋洗两次后，用 10～12mL 1mol/L 硝酸洗脱，再用 5mL 去离子水淋洗。将洗脱液蒸发浓缩，转移到 10mL 容量瓶中，用去离子水定容。树脂用 1mol/L NaOH 再生。溶液中被富集的 Ni，Mn，Cu，Cd 和 Pb 元素用 Perkin-Elmer 40 型顺序等离子体原子发射光谱仪测定。仪器工作条件是：Scott 型雾化室和 Ryton 型交叉流动式雾化器，用蠕动泵输送样品溶液到雾化器，ICP 的输出功率 1kW，等离子体的氩冷却气流量 12L/min，辅助气流量 0.6L/min，雾化气流量 0.8L/min，等离子体炬管高度调在较低位置。以背景等效浓度 $BEC = C_A I_B / I_A$(I_A 是用浓度为 C_A 的溶液测得的分析线强度，I_B 是空白溶液在分析线处的发射强度)为评价指标，优选出的各元素分析线分别为 Ni 232.003nm，Mn 257.610nm，Cu 324.754nm。测定 Mn，Cu 用标准曲线法定量，测定 Ni 用标准加入法定量，浓度在 0～120μg/L 范围内校正曲线具有良好的线性关系，相关系数 $\gamma \geqslant 0.999$。分析尿样中的锰、铜和镍，检出限分别为 3.7μg/L、9.0μg/L 和 4.5μg/L，相对标准偏差分别为 4.1%、6.1% 和 6.2%。用本法与石墨炉原子吸收光谱法进行了比对，两方法测定结果是一致的。

(五)石墨炉原子吸收光谱法测定人乳中的锰[51]

Salvato 等用塞曼石墨炉原子吸收光谱法测定了人乳中微量元素铬、铜、铁、锰和硒。样品在 -30℃ 保存备用，若在 5 天内分析，亦可在 5℃ 保存。取 0.1mL 人乳和 0.9mL 水混匀，将 20μL 混匀后的样品注入石墨管中。在 30s 升温到 120℃，干燥试样 5s；在 100s 内升温到 1 100℃ 灰化试样，灰化时间 15s；在 2s 内快速升温到原子化温度，对铜、铁、锰分别为 2 300、2 500 和 2 200℃，原子化时间为 19s。氩保护气流量为 300mL/min，原子化阶段停气。除残温度对铜、铁、锰分别为 2 500、2 700 和 2 500℃，除残时间相应分别为 5、3 和 10s。方法的平均回收率为 95%，测定铜、铁、锰的室内相对标准差分别为 0.65，10.7 和 17%，检出限相应地分别为 0.1，0.35 和 0.08μg/L。

四、脏器和软组织中锰的测定

(一)电感耦合等离子体-原子发射光谱法同时测定人组织中的锰、铁、铜、锌等[52]

人体软组织样品取自 1975～1978 年日本东京地区因心力衰竭、偶然事故突然死亡的人体，经真空干燥后贮存在塑料保干器内备用。称取 1g 干燥组织样品，用塑料或有 PTFE 镀层的不锈钢镊子将样品置于石英舟中，放入真空炉内于 80℃ 再干燥。将样品转移到放置在干净通风柜中的低温干法灰化器的气室内，在 150mL/min 氧气流中和 150W 射频输出条件下灰化 24～30h。用 2mL 硝酸溶解灰化残留物，转移到 50mL 硼硅玻璃烧杯中，盖上硼硅玻璃表面皿，放在陶瓷加热板上于 150℃ 加热，将消解液蒸发至干。用 1.0mol/L 硝酸溶解残留物，转移到 25mL 硼硅玻璃容量瓶中，稀释到刻度，使最后的溶液的酸度为 0.1mol/L。对于肝和脾样品，灰化残留物溶解在 0.5mol/L 盐酸中。用岛津 ICPQ-1012W 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪同时测定人组织中的铁、铜、锌、锰等的条件见表 5-7-3。所用分析线分别是：K(Ⅰ)766.49nm，Na(Ⅰ)589.00nm，P(Ⅰ)213.62nm，Mg(Ⅰ)383.83nm，Ca(Ⅰ)422.67nm，Fe(Ⅱ)259.94nm，Zn 202.55nm，Cu(Ⅰ)324.75nm，Cd(Ⅱ)226.52nm，Mn(Ⅱ)257.61nm，Sr(Ⅱ)407.77nm 和 Y(Ⅱ)371.03nm。

表 5-7-3　ICP-AES 测定条件

操作频率	27.120MHz	多色器	
操作功率	1.2kW	全息光栅	2 700 条/mm
氩气流量		焦距	1.0m
雾化气	1.0L/min	色散率	0.37nm/mm
冷却气	11.5L/min	入射狭缝	20μm
辅助气	1.5L/min	出射狭缝	50μm
雾化器	同心雾化器	积分时间	20s
观测高度	1.5cm	进样量	2.5mL/L

用 NBS 1577 牛肝标准物质检验方法的准确度和精密度，测定值在保证值或推荐值在 ±4% 误差范围内。溶液中钙和镁的浓度低于 40μg/mL，不干扰铁、铜、锌、锰、镉、锶的测定，回收率为 95%～105%。所建立的方法已成功地用于大脑、小脑、心、肾、肝、肌肉、胰和脾中的铁、铜、锌、锰、镉、钇、磷、钾、钠、镁、锶和钙的测定，测得的浓度平均值(按湿重计)列于表 5-7-4。各组织的水分含量分别为：大脑 77.5%、小脑 80.0%、心 72.0%、肾 77.4%、肝 72.2%、肌肉 78.5%、胰 71.0% 和脾 77.7%。

表 5-7-4　人组织和器官中各元素的平均浓度(mg/g，湿重)

组织	K	P	Na	Ca	Mg	Fe	Zn	Cu	Mn	Cd	Sr	Y
大脑	2.85	3.22	1.77	50.5	126	49.1	9.97	5.01	0.231	0.110	0.0210	0.0043
小脑	3.26	3.15	1.68	49.1	134	38.4	10.9	7.55	0.307	0.183	0.0190	0.0045
心	2.95	1.86	1.20	44.9	193	63.2	23.9	3.39	0.262	0.154	0.0321	0.0034
肾	2.20	1.81	1.89	168	125	86.7	39.6	2.39	0.757	18.8	0.0907	0.0053
肝	2.84	3.08	1.56	38.4	145	212	63.8	10.3	1.58	9.69	0.0199	0.0059
肌肉	2.37	1.25	0.47	22.1	131	25.0	35.2	0.64	0.046	0.278	0.0134	0.0023
胰	2.91	2.59	1.39	117	173	37.1	30.6	1.53	0.150	5.41	0.0768	0.0048
脾	3.47	2.42	1.19	57.1	117	260	13.5	1.11	0.051	0.463	0.0294	0.0039

Amarasiriwardena 等在自制 HPS 溶样装置内，用高温高压酸蒸气消解样品，以钪为内标，用电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定动物全血、牛肝、马肾、牡蛎、贻贝等生物样品中的锰等[74]。测定锰的校正曲线的线性范围为 0.5～2.0mg/L。该法的优点是：避免了外源污染和挥发性损失，样品分解快速，试剂消耗量少。用多种标准物质对所建立的方法进行了检验，在置信度 95% 的条件下，测定值与保证值相符。详见第八节中的四(二)。

(二)火焰原子吸收法测定猪肉、猪肝和猪肾中的锰、铜、铁和锌[53]

将猪组织样品铰碎混匀，准确称取一定量样品(约 1g)，置于高压密封溶样罐中，加入 3mL HNO_3 和 1.5mL H_2O_2，在烘箱内于 1 355℃ 消解 2.5～3h，冷却后用去离子水将消解液定容至 50mL，用火焰原子吸收法测定锰、铜、铁和锌，测定条件见表 5-7-5。

表 5-7-5　火焰原子吸收法测定锰、铜、铁和锌的条件

波长(nm)	灯电流(mA)	乙炔:空气	背景扣除
Mn 279.5	5	4:1	无
Cu 324.7	5	4:1	无
Fe 248.3	8	3:1	无
Zn 213.9	3	3:1	氘灯

Svjetlana 等用火焰原子吸收光谱法测定了鼠肝中的锰、铜和锌[54]。将雌鼠麻醉和杀死后，迅速取出肝脏，用 0.15mol/L 冰冷的 NaCl 洗涤，吸干，用不锈钢外科手术剪将肝脏剪为碎块，用塑料勺混合，随机分为数份，准确称量每份样品的质量。将其中一份样品在压力＜30Pa 的条件下于 20～25℃ 干燥 24h，用来测定干基含量。样品放入聚乙烯瓶中，于

-20℃保存。使用前将样品解冻，将解冻后的样品放在GK型Ultra-Turrax均浆机内，准确加入5倍样品量的水、混合，均浆3×1min。均浆液调节到1mol/L HCl。将得到的悬浮液振摇30min，在12 000g的条件下离心分离。初始上清液直接喷入乙炔火焰中，测定Mn 280.3nm和Cu 325.2nm的吸光度，初始上清液经稀释(1+29)后喷入乙炔火焰中测定Zn 214.6nm的吸光度。使用的空气压力和流量分别是2.1×10^5Pa和22.5L/min，乙炔压力和流量分别是5.5×10^4Pa和3.9L/min。测定锰、铜用空心阴极灯，灯电流分别为20mA和15mA；测定锌用无极放电灯，功率为6W。在测定过程中，用SRM1577a牛肝标准物质进行质量控制，测定锰、铜和锌的相对误差分别为0、3%和2%，相对标准偏差相应分别为5.8%、4.53%和5.1%。回收率对锰、铜和锌分别为98%、101%和100%，方法的检出限分别为0.03μg/mL、0.04μg/mL和0.04μg/mL。

(三)全反射X射线荧光和电感耦合等离子体-质谱法测定生物样品中的锰、铬、铁、钴、镍、铜和锌[55]

用全反射X射线荧光法(TXRF)和等离子体-质谱法(ICP-MS)同时测定了贻贝(日本国家环境研究所No.6)和菠菜(美国国家标准和技术研究所NIST SRM 1570)标准物质中的20多个元素。准确称取约0.3g标准物质，放置在DAB Ⅱ型消化罐内，用5mL浓硝酸在160℃消解3h，冷却后稀释到10mL。用TXRF测定时，移取90μL试液，加入360μL 5%硝酸和50μL 25μg/mL的镓内标溶液，混匀。用微量移液管移取20μL混匀后的试液置于石英玻璃载片上，在红外灯下蒸发至干，残渣使用EXTRAⅡ型全反射X射线荧光仪分析，分析的条件是：钼X射线管(58kV，30mA)，高能切割滤光器的切割能量20eV，用Si(Li)探测器检测K，Ca，Cr，Mn，Fe，Co，Ni；Cu，Zn，As，Se，Rb，Sr和Pb等14个元素，测定时间200s。用ICP-MS测定时，移取7.5mL试液，加入2mL二次蒸馏水和0.5mL 1μg/mL铑标准溶液，混匀。用ELAN500型等离子体质谱仪测定Al，Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Zn，As，Rb，Sr，Cd，Sb，La，Eu，Tl，Pb，Th和U等20个元素。测定条件见表5-7-6。

表5-7-6 ICP-MS测定条件

RF频率	27.12MHz	分离器/进样器	Pt/Pt
RF功率	1 100W	真空接口	2hPa
载气	Ar	分析器	1mPa
流量		浴温	4℃
冷却气	16L/min	分辨方式	低分辨
雾化气	1L/min	测量/峰	1
雾化器	Meinhard C型	测量时间	0.5s
泵	蠕动泵	重复/积分	1
进样量	1mL/min	阈值	135离子/s
雾化气压力	4bar		

用TXRF测定，Mn，Fe，Ni，Zn，As，Se，Rb和Sr有很好的回收率，钾和钙因其相对于内标含量过高，回收率仅为70%，在含量较低时，回收率可达92%。Cr，Co和Pb的含量接近方法检出限，回收率不满意。用ICP-MS测定，Mn，Co，Rb，Sr，Cd，Sb，La，Eu，Tl，Th和U的回收率不满意，Fe受到ArO峰的干扰。ICP-MS需要使用标准加入法或校正样品以克服基体效应，可以分析同位素，TXRF的可以不考虑基体效应，不要特殊的校正样品，制样简单，一个样品可多次重复测定，更适合于快速多元素同时测定。

(四)质子激发X射线荧光法测定子宫肌瘤中的锰等

Yeh等用此法测定了子宫肌瘤中的镍、锰、铁、锌和铜等[111]。将采集子宫肌瘤、邻近肌瘤的组织和正常组织除水、除油和干燥后，用切片机切成厚4.0μm的薄片。以钇参比元素，用2.0Mev质子束轰击样品，产生的X射线被与质子束垂直放置的高质量的锗探测器(HPGe)所探测。由探测器产生的信号送到多通道分析器，经分析处理后得到被测元素特征X射线的面积计数和样品中被测元素的浓度。已用所建立的分析方法测定了8例子宫肌瘤患者的子宫肌瘤和邻近肌瘤正常组织样品中Ni，Mn，Fe，Zn，Cu，As，Br，Sr等痕量元素。发现所测元素在肿瘤组织中的浓度均比在正常组织中的浓度要低。见第十节中的四(三)。

(五)电感耦合等离子体-质谱法测定动物组织中的锰等

电感耦合等离子-质谱法(ICP-MS)对周期表中的多数元素有很低的检出限，校正曲线动态范围广，进样效率高；缺点是基体效应、仪器漂移和分子离子干扰。用标准加入法、同位素稀释和样品稀释来校正基体效应比较麻烦。

将干燥的肝、蚝和动物肌肉放在高压微波酸溶样罐中聚四氟乙烯样品杯内，用硝酸消解。用电感耦合等离子质谱仪测定时，以^{9}Be，^{59}Co，^{103}Rh，^{159}和Te^{209}Bi为内标，它们的质量数可以照顾到各被测元素的分析。测定数据

送到与仪器相联的 AT386 计算机中进行处理[168]。所有的计数率都根据内标强度进行校正,同时对分子离子峰干扰进行校正。测定生物样品中^{55}Mn的检出限为 0.004μg/g。详见第十二节中的四(六)。

五、钙化组织样品中锰的测定

(一)电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定骨中的锰等

Himansu 等用浓硝酸消解骨样,滴加入 30%的过氧化氢以完全破坏有机物。直接用电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定骨样消解液中的锰等,测定条件是:功率 0.70kW,冷却气流量 16L/min,不通辅助气,气溶胶载气流量 0.8L/min 雾化器反压 23～26psig,观测高度 13.5～18.5mm。用本法测定 IAEA H-5 标准物质,测定结果与保证值一致[81]。详见第八节中的五(二)。

(二)石墨炉原子吸收光谱法测定骨骼中的痕量锰等

Minoia 等在微波炉中用浓硝酸消解样品,以 0.2%$Mg(NO_3)_2$ 为基体改进剂,在 L'vov 平台上原子化,用 PE-5000 塞曼石墨炉原子吸收分光光度计的测定了骨骼中的锰等[22],详细的测定条件见第五节中的五(二)。方法的检出限为 0.010μg/g,回收率为 94.5%,相对标准偏差为 4.0%。

(三)同位素激发 X 射线荧光测定指甲中的锰等

指甲样品用 5%海鸥牌洗涤剂和蒸馏水洗净,晾干,放在石英坩埚内于 500℃ 灰化,以钇内标溶液溶解灰化残留物,在涤纶膜上制靶,用同位素激发 X 射线荧光,计算特征峰面积和指甲样品中各元素的相对含量[33]。发现恶性肿瘤病人指甲中镍含量明显地低于正常人指甲中的镍含量。见第六节中的五(二)。

六、其它样品中锰的测定

(一)催化荧光光度法测定乳制品中的锰[56]

Mn(Ⅱ)催化 H_2O_2 氧化吡啶醛吡啶基腙(PPH),该催化反应是一级反应,反应活化能为(17.4±0.2)kcal/mol,非催化反应的活化能是(22.9±0.3)kcal/mol。基于此催化反应建立了测定乳制食品中锰的方法。

将乳制品在 100℃ 干燥,称取 20～30g 干燥后的乳制品,置于瓷皿中,放入马福炉内于 500℃ 灰化 24h。用水润湿灰化残留物,加入 5mL 高氯酸,在砂浴上加热消解,直至近干。加入 5mL 盐酸,再次蒸干。如果样品不溶于盐酸,则用高氯酸-盐酸反复多次处理样品。最后用 5mL 盐酸溶解蒸干后的残留物,转移到 50mL 容量瓶中并定容。移取一定量的 Mn(Ⅱ)消解液置于 10mL 容量瓶中,加入 1.2mL 9.7×10^{-4}mol/L PPH 乙醇溶液,2.5mL 0.1mol/L 硼酸-硼酸钠缓冲溶液(pH=10.5)和 2mL0.6mol/L H_2O_2,用二次蒸馏水稀释到刻度。移取一份反应混合物,放入在(65±0.1)℃ 恒温的 1.0cm 光程荧光池中,5min 后,用 MPF-43A 型荧光分光光度计(配有循环水恒温和自动记录荧光强度-时间曲线的装置)测量 PPH 在 425nm 的荧光变化速度。荧光激发波长 355nm。减去不含 Mn(Ⅱ)的空白溶液的荧光强度之后,得到催化反应的净荧光强度。用斜率法、差示法、固定时间法和固定强度法进行Mn(Ⅱ)的动力学荧光测量,四种测量方法的线性范围和相对标准偏差见表 5-7-7。本法的检出限是 0.05ng/mL。

表 5-7-7　四种测量方法的线性范围和相对标准偏差的比较

测量方法	线性范围(ng/mL)	RSD($n=10$)(%)
斜率法	0.2～3.0	0.62
差示法	0.1～2.0	2.05
固定时间法	0.05～2.5	2.44
固定强度法	0.2～8.0	2.22

1 000 倍量的碱金属,碱土金属,Tl(Ⅰ),Cd(Ⅱ),Sn(Ⅱ),Zn(Ⅱ),Hg(Ⅱ),Cr(Ⅲ),In(Ⅲ),Au(Ⅲ),Al(Ⅲ),As(Ⅲ),Pt(Ⅳ),Ce(Ⅳ),Zr(Ⅳ),V(Ⅴ),Cr(Ⅵ),Mo(Ⅵ),W(Ⅵ),硝酸根,亚硝酸根,硫酸根,碳酸根,磷酸根,草酸根,醋酸根,柠檬酸根,高氯酸根,Cl^-,Br^-,I^-,CN^-;750 倍量的 Cu(Ⅱ),Ni(Ⅱ);500 倍量的 Ag(Ⅰ),Pb(Ⅱ),Sb(Ⅲ),Ti(Ⅳ),Hf(Ⅳ)和 60 倍量的 Co(Ⅱ)不干扰 1ng/mL Mn(Ⅱ)的测定。

用所建立的方法测定了冰琪琳、消毒牛奶、低脂牛奶、消毒含脂牛奶、酸乳酪、乳酪和杏仁糖浆中的锰,测定结果与原子吸收光谱法测定值一致。

100ng/mL 低浓度的 Mn(Ⅱ)溶液在 pH=3.7 和 10μg/mL 酒石酸存在下储存在 PTFE 瓶内,至少可稳定

50h，但反应速度比无酒石酸存在时慢 20%。若没有足够量的酒石酸存在，无论储存在 PTFE 瓶或玻璃容器内，低浓度的 Mn(Ⅱ)溶液的浓度都是不稳定的。

(二)催化荧光光度法测定牛奶、啤酒和洋葱食品中的锰[57]

2-羟基苯甲醛硫代半卡巴腙(HBTS)在氨性溶液中，显示出绿色荧光($\lambda_{ex}=380nm$，$\lambda_{em}=480nm$)。当有氧化剂如 H_2O_2 存在时，HBTS 的荧光由绿色变为蓝色，Mn(Ⅱ)催化 H_2O_2 氧化 HBTS 的反应，该反应是假一级反应，在 10～45℃范围内，活化能为 24.5kcal/mol。基于此催化反应建立了测定食品中的锰的方法。

移取 25mL 牛奶置于 100mL 烧瓶中，加入 25mL 浓硫酸-硝酸混酸(1+1V/V)，在砂浴上缓慢加热消解 15min，为了完全破坏有机物，加入几滴过氧化氢。冷却后，转移到 50mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释到刻度。若分析啤酒，移取 50mL 啤酒置于瓷皿中，加入 4g 碳酸钠，蒸发至干。放入马福炉内于 500℃ 灰化 1h。冷却后，用 10mL 蒸馏水和 5mL 浓盐酸溶解残留物，再次蒸发至干。用 25mL 1mol/L 盐酸提取残留物，加热 15min，过滤，用蒸馏水洗涤过滤器，滤液收集于 50mL 容量瓶中。分析洋葱时，称取 3g 干洋葱片，置于瓷坩埚中，放入马福炉内于 500℃ 灰化 1h。以下处理同啤酒样品。移取一定量的 Mn(Ⅱ)试液置于 10mL 容量瓶中，加入 0.25mL 0.1% HBTS 乙醇溶液，1.5mL 0.3%(V/V)H_2O_2，4mL 1mol/L 氨水溶液，然后开动秒表，用二次蒸馏水稀释到刻度，混匀。1min 之后，移取一份反应混合物，放入到在(50±0.1)℃恒温的 1.0cm 光程石英荧光池中，2min 后，用 MPF-43A 型荧光分光光度计(配有循环水恒温和自动记录荧光强度-时间曲线的装置)测量在 440nm 的荧光强度随时间的变化。荧光激发波长 365nm。用同样方法测定不含 Mn(Ⅱ)的空白溶液的荧光强度随时间的变化。从两条荧光强度随时间的变化曲线的斜率差计算反应速度。用三种方法(初始速度法、固定时间法和固定强度法)测量 Mn(Ⅱ)，三种测量方法的线性范围和相对标准偏差见表 5-7-8。加标回收率为 98.6%～100.4%。

表 5-7-8　三种测量法的线性范围和相对标准偏差的比较

测量方法	线性范围(ng/mL)	RSD(%)
初始速度法	4-14	±1.2
固定时间法	5-12	±1.3
固定强度法	5-13	±1.8

1 000 倍量的 K^+，Na^+，Li^+，Be(Ⅱ)，Sr(Ⅱ)，Ba(Ⅱ)，Al(Ⅲ)，V(Ⅴ)，As(Ⅲ)，As(Ⅴ)，In(Ⅲ)，Ga(Ⅲ)，Sb(Ⅲ)，Se(Ⅳ)，U(Ⅵ)，Tl(Ⅰ)，F^-，Cl^-，Br^-，I^-，SCN^-，草酸根，柠檬酸根，酒石酸根，硫酸根，亚硫酸根，碳酸根，磷酸根，溴酸根，高氯酸根，巯基醋酸根；400 倍量 Pd(Ⅱ)，Pt(Ⅳ)，Cd(Ⅱ)，Hg(Ⅱ)，Bi(Ⅲ)，Tl(Ⅰ)，Ce(Ⅳ)，Mo(Ⅵ)，CN^-，S^{2-}，碘酸根，高碘酸根；200 倍量的 Cu(Ⅱ)，Sn(Ⅱ)，Rh(Ⅲ)，La(Ⅲ)，Th(Ⅳ)，Mg(Ⅱ)、过硫酸根；100 倍量的 Zr(Ⅳ)，W(Ⅵ)，In(Ⅲ)，Hg(Ⅰ)；50 倍量 Zn(Ⅱ)，Pb(Ⅱ)，Ag(Ⅰ)，Cr(Ⅲ)；20 倍量的 Co(Ⅱ)和 10 倍量的 Fe(Ⅲ)不干扰 5ng/mL Mn(Ⅱ)的测定。

溶液的离子强度过大，有稍许熄灭荧光的作用，标准溶液中应匹配相应的离子强度。

第八节　痕量铁的测定

一、引　言

铁具有 $3d^64s^1$ 的电子构型，主要有 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)两种价态存在，两者之间的氧化还原依赖于与其结合的配位体。在生物体内，还有以铁氧基形式存在的 Fe(Ⅳ)和 Fe(Ⅴ)氧化态。Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)都容易形成稳定的络合物，含氮配体与 Fe(Ⅱ)络合能力强，而与 Fe(Ⅲ)不易络合。铁在人体内各部位的含量范围见表 5-8-1。

表 5-8-1　铁在人体内各部位的含量范围

物质	全血	血清	尿	唾液	脑脊液	骨①	牙①	指甲①
含量(mg/L)	305.8～508	0.87～3.5	0.18		0.32～0.47	10～2 040	10～100	27～760
物质	心脏	肺	肝	脾	肾	胃	脑	皮肤
含量(μg/g)	24.7～5 700	50.4～2 900	70～22 000	175～38 000	30～6 900	68.4～142.8	2.9～3 500	27～1 900

①单位为 μg/g。

二、人发中铁的测定

(一)分光光度法测定人发中的铁

在 0.02～0.05mol/LH_2SO_4 溶液中，在聚乙烯醇(PVA)和阿拉伯树胶(AG)混合增溶剂存在下，Fe(Ⅲ)与硫氰酸盐生成络阴离子 $Fe(SCN)_6^{3-}$，后者与结晶紫(CV)形成蓝色可溶性离子缔合物 $Fe[(SCN_3)_6](CV)_3$ 的显色反应，在 540nm 有最大吸收，表观摩尔吸收系数 $\varepsilon_{540nm}=45.52\times10^5$L/mol·cm。显色溶液至少可以稳定 35min。根据这一反应建立了测定人发的 Fe(Ⅲ)的方法[58]。

称取 0.500 0g 用水洗涤和烘干后的头发样品置于烧杯内，加入 10mL 浓硝酸，在电热板上于约 200℃ 消解发样，至溶液体积减少到约 4mL 和溶液呈深黄色。冷却后，加入 4.0mL 高氯酸和 4.0mL 浓硫酸，继续消解发样至消解液变得清亮，溶液体积约为 2mL。冷却后，转移到 50mL 容量瓶中，用去离子水定容，摇匀。移取 5.0mL 试液于 25mL 比色管中，分别加入 2mL 0.5mol/L H_2SO_4，3mL 去离子水，3mL 25% 硫氰酸钾溶液，2mL 1% AG 溶液，1mL 1% PVA 溶液，1.3mLCV 溶液，用去离子水定容，摇匀。放置 20min 后，用 1cm 比色池，以试剂空白为参比，在 540nm 处测定显色溶液的吸光度 A。Fe(Ⅲ)浓度在 0～1.2μg/mL 范围内遵从比尔定律。$\gamma=0.999\ 6$。测定发样的加标回收率为 102%～108%，测定 0.08μg/mL Fe(Ⅲ)，相对标准偏差为 0.76%($n=11$)。测定 2.0μg Fe(Ⅲ)，样品中共存 10mg 的 Al^{3+}，Ca^{2+}；5mg 的 Cl^-；1mg 的 NO_3^-，Ba^{2+}；0.5mg 的 Sr^{2+}，Mn^{2+}；0.05mg 的 Pb^{2+}，Cd^{2+}，$Sb(Ⅲ)^+$，Ti(Ⅳ)；0.005mg 的 Ni^{2+}，Cu^{2+}，Cd^{2+}，$Sb(Ⅳ)^+$，Te(Ⅳ)；0.002mg 的 Co^{2+}，Zn^{2+}，Sn^{2+}，Cr(Ⅲ)等均不干扰 Fe(Ⅲ)的测定。Bi^{3+} 和 Mo(Ⅵ)干扰铁的测定。

李慧芝等在 H_2SO_4 介质中，在抗坏血酸存在下，Fe(Ⅲ)催化 $KBrO_3$ 氧化氯偶氮氯膦(CPAPC)的褪色反应，反应的活化能 $E=145.14$kJ/mol。基于这一反应建立了催化光度法测定人发中铁的方法[59]。

称取洗净外源污染和烘干后的发样 0.1～0.2g，置于聚四氟乙烯坩埚内，加入 2mL 浓硝酸，旋紧坩埚盖，在烘箱内于 180℃ 保温 3h。将坩埚从烘箱内取出冷却至室温后，转入小烧杯中，分数次加入 30% H_2O_2，加热使硝酸完全分解，溶液澄清，再微沸 5min，除去过量的 H_2O_2。加入 NaAc 使其浓度保持为 0.1mol/L，用稀 NaOH 调节溶液 pH=3.0。以 5mL/min 的流速通过 SDG 凝胶柱，然后用 1.0mol/L HCl 洗脱。洗脱液定容到 100mL。

在两支 25mL 比色管中，分别加入 2mL 1.0mol/LH_2SO_4，2mL 1% 抗坏血酸溶液，2mL 0.04% 氯偶氮氯膦(CPAPC)，2mL 1.0×10^{-2}mol/L $KBrO_3$，在其中一支比色管中加入含 Fe(Ⅲ)试液，另一支比色管中不加入试液，用去离子水定容。将两支比色管同时在 90℃ 的水浴中加热 13min，在流水中冷却 3min。用 1cm 比色池，以水为参比，在 540nm 测定分别有 Fe(Ⅲ)催化和非催化溶液的吸光度 A 和 A_0，计算 $\Delta A=A-A_0$。Fe(Ⅲ)浓度在 0～0.12mg/L 范围内，校正曲线具有良好的线性关系，$\gamma=0.9995$。回收率为 98.2%，灵敏度为 1.69×10^{-9}g/L。测定 80.0μg/L Fe(Ⅲ)，经过巯基葡聚醣 SDG 凝胶柱分离后，可以消除样品中 Ca^{2+}，Cu^{2+}，Al^{3+}，Cr(Ⅵ)，Ni^{2+} 的严重干扰。通过 SDG 凝胶柱分离，样品中 500μgCa^{2+}，Cu^{2+}，Mg^{2+}；1 000μgAl^{3+}，Cr(Ⅵ)，Ni^{2+}，Zr^{4+}，Cd^{2+}，Mn^{2+}，Zn^{2+}，Hg^{2+}，Mo(Ⅵ)，V(Ⅴ)；200μgPb^{2+}；3 000μgCl^-，NO_3^-，SO_4^{2-}；5 000μgK^+，Na^+ 均不干扰铁的测定。该法也可用来测定茶叶和蛋黄中的铁。在 pH=5.0，Fe(Ⅱ)与 PPT(1-phenyl-2-pyridinyl)-5-phenyl-1,2,4-triazine)和苦味酸盐(Pic)反应，生成离子缔合物 $Fe(PPT)_2(Pic)_3$，被二氯乙烷萃取。摩尔吸光系数 $\varepsilon_{570nm}=7.7\times10^5$L/mol·cm。Toral 等基于这一反应建立了萃取和导数光度法测定人发中铁的方法[60]。

测定人发样品时，先将人发样品在 90℃ 干燥 2h，称取 0.3～0.6g 发样，用(10+1)硝酸-高氯酸混酸在电热板上于 70℃ 缓慢加热消解样品，蒸发至近干，继续一份一份地加入 0.5mL 硝酸在 100℃ 蒸发，直至完全除去有机物，残留液变为无色或浅黄色。将残留液稀释到 100mL。移取一定量的含铁(<12μg)试液置于 250mL 分液漏斗中，加入 1.0mLpH=5.0 醋酸钠-醋酸缓冲溶液，1.0mL10%(W/V)盐酸羟胺溶液，3.0mL 0.01mol/L 苦味酸溶液，调节总体积到 100mL。混合后放置 2min，用 5.0mL1.0×10^{-3}mol/L PPT 二氯乙烷溶液萃取 3min。分相后，将有机相转移到干燥的容量瓶中。在 1cm 吸收池内，以空白溶液为参比，用岛津 UV-160 型分光光度计在 570nm 处测定有机相的吸光度。若记录导数光谱，以空白为参比，用 80nm/min 的速度扫描，$\Delta\lambda=1.0\sim9.0$。在有机相中的铁浓度在 0～0.12μg/mL 范围内符合比尔定律，用普通光度法和导数光度法测定空白溶液吸光度的标准偏差分别为 $s=5.1\times10^{-3}$($n=10$)和 $s=4.71\times10^{-4}$，理论检出限($3S_D$)分别为 1.1 和 0.22ng/mL。普通光度法测定 10ng/mL 铁的相对标准偏差为 1.33%，导数光度法测定 1.0ng/mL 铁的相对标准偏差为 0.94%。

测定 0.1μg/mL 铁，若以引起 ±2% 的吸光度变化作为其它离子干扰允许界限，各种离子允许限分别为 10μg/mL 的 Mn^{2+}，Bi^{3+}，Al^{3+}，Sr^{2+}，Mg^{2+}，Cd^{2+}，Na^{+}，K^{+}，Ca^{2+}，Cl^{-}，Br^{-}，I^{-}，SO_4^{2-}，NO_3^{-}，CH_3COO^{-}；2μg/mL 的 NO_2^{-}，1μg/mL 的 Hg^{2+}，Zn^{2+}，Ni^{2+}；0.5μg/mL 的 Cr^{3+}，Co^{2+}；0.1μg/mL 的 Cu^{2+} 等不干扰铁的测定。应用导数光谱技术可以提高干扰离子存在的允许量。

(二)计算光度法测定人发中的铁、铝和铜[61]

Fe(Ⅲ)、Al(Ⅲ)、Cu(Ⅱ)与荧光酮形成稳定的配合物，其摩尔吸光系数分别为 $\varepsilon_{530nm}=6.72\times10^5$L/mol·cm、$\varepsilon_{545nm}=3.64\times10^6$L/mol·cm、$\varepsilon_{541nm}=7.04\times10^5$L/mol·cm。在 515～565nm 范围内，各组分的吸光度的加和性很好，但它们的谱峰重叠严重。利用化学计量学方法解谱，建立了不经分离直接同时测定人发中 Fe(Ⅲ)、Al(Ⅲ)、Cu(Ⅱ)的方法。

准确称取 1.0g 洗净和在 105℃ 烘干后的发样，置于烧杯中，加入 5mL(1+1)HNO_3、3mL 30% H_2O_2，在低温下消化发样，除净氮氧化物后，转入 100mL 容量瓶中，用去离子水定容。移取 5mL 试液置于 50mL 析相管中，加入 7.0mL pH=4～11 混合酸($H_3PO_4+H_3BO_3+CH_3COOH$)－NaOH 缓冲液，2mL 混合掩蔽剂(1L 溶液中含 1.0g 抗坏血酸、2.0g 柠檬酸和 2.0g 酒石酸)，5.0mL 20% Triton X-100 水溶液，2.0mL 0.05% 荧光酮乙醇溶液，定容和摇匀后，在 90～95℃ 的恒温水浴中析相 1h。从水浴中取出析相管，小心吸弃上层清液。用去离子水稀释下层析出相至 5.0mL，温热和摇匀。冷却后，以试剂空白为参比，在 1cm 吸收池中，用 UV-260 分光光度计在 515～516nm 波长范围内，每隔 5nm 测定一次吸光度值，共取 11 个波长测量点。配制 13 个混合标准溶液，以 1～9 号混合标准溶液($n=9$)的测定值训练程序，在计算机上进行迭代运算，用 10～13 号混合标准溶液进行预测，以

$$SE=\left[\sum_{i=1}^{1}(C_i-C_{ix})^2\Big/\sum_{i=1}^{1}C_i^2\right]^{1/2}$$

作为迭代运算的收敛判据，预测精度对铁、铝、铜分别为 0.29%、0.19% 和 0.42%。用主成分回归法(PCR)解析铁、铝、铜与荧光酮(PF)配合物的重叠光谱，计算人发中铁、铝、铜各自的含量。计算的原理如下：若在 m 波长点测定含有 1 个组分的 n 个混合标准溶液的吸光度，则吸光度矩阵为

$$A_{n\times m}=T_{n\times d}\cdot W_{d\times m}+E_{n\times m}A_{n\times m}=T_{n\times d}\cdot W_{d\times m}+E_{n\times m}$$

式中，$T_{n\times d}$是隐变量阵，包含了吸光度矩阵的大部分信息；$W_{d\times m}$是载荷阵；$E_{n\times m}$是随机残差阵。下标中的 d 为迭代维数。将 $T_{n\times d}$与 $C_{n\times l}$作线性回归，得到

$$C_{n\times l}=T_{n\times d}\cdot B_{d\times l}$$

式中，$C_{n\times l}$是 n 个混合标准溶液中 1 个组分的浓度阵，$C_{n\times l}$是系数关联阵。则

$$C_{n\times l}=(T'_{n\times d}T_{n\times d})^{-1}T'_{n\times d}\cdot C_{n\times l}$$

用此法分析发样，测定铁、铝、铜的回收率分别为 95.7～97.3%、96.5～102.0% 和 96.3～103.0%。测定值与原子吸收光谱法的测定结果，在置信度为 95% 条件下是一致的。

(三)火焰原子吸收光谱法测定人发中的铁、锌[62]

用不锈钢剪刀采集距头皮约 1cm 的头发 0.7～0.8g，将发样剪细，先用去离子水清洗，后用乙醇浸洗，再用中性洗涤剂浸泡 5min，并不时地搅拌，倾去洗涤液，用去离子水浸洗多次，以完全除去洗涤剂，再在烘箱中于 80℃ 烘干备用。如果发样玷污油脂较多，将发样浸泡于乙醚中 10min，并不时搅拌，倾去乙醚，再用 5% 十二烷基硫酸钠在搅拌下浸泡 20min。倾去十二烷基硫酸钠溶液，用蒸馏水冲洗干净后，相继用丙酮和乙醚各洗一次，然后干燥备用。准确称取 0.500g 洗净和干燥好的发样，置于 25mL 比色管中，加入 1mL 浓硝酸，待反应缓慢后，置于沸水浴中，消解 40min。滴加 5 滴过氧化氢，直至出现 NO_2 棕色气体，反复滴加过氧化氢 5 次。最后加入一滴 0.5mol/L 硫酸和 1mL 饱和草酸铵溶液，继续在沸水浴中加热 40min。从沸水浴中取出比色管，冷却后，用去离子水定容到 10mL。移取一定量的试液于 25mL 具塞比色管中，加水至 5mL，在加入一滴 1mol/L 硝酸，一滴 0.5mol/L 硫酸和 1mL 饱和草酸铵溶液，将比色管置于沸水浴中加热煮沸 40min，从水浴中取出放冷后，定容到 10mL。用岛津 AA-670 型火焰原子吸收光谱仪测定，测定条件见表 5-8-2。

测定锌、铁、钙和镁的加标回收率分别为 107%、93.2%、92.5% 和 91%，平均相对标准偏差分别为 2.9%、1.9%、1.3% 和 3.5%。

表 5-8-2 火焰原子吸收光谱法测定条件

波长 (nm)	灯电流 (mA)	光谱通带 (nm)	乙炔流量 (L/min)	空气流量 (L/min)	燃烧器高度 (mm)	预喷雾时间 (s)	积分时间 (s)
Zn 213.9	4	0.5	2.0	8	6	3	5
Fe 248.3	8	0.2	2.0	8	6	3	5
Ca 422.7	6	0.5	2.0	8	6	3	5
Mg 285.2	2	0.5	1.6	8	6	3	5

唐军等用原子吸收分光谱法测定了316对母儿头发中的铁、锌、铜和镁，并探讨了其相关关系[63]。在产妇分娩一周后，取枕后距头皮3～4cm以内的头发和新生婴儿头发各约1g，浸泡于海鸥洗涤剂中1h，依次用自来水和去离子水洗净洗涤剂，烘干。用硝酸和高氯酸混酸消解发样。用日立170-50型原子吸收分光光度计，在仪器最佳测定条件下测定消解液中的铁、锌、铜和镁含量。测定结果列于表5-8-3。

表 5-8-3 母儿头发中的铁、锌、铜和镁含量

元素	母发 $\overline{X}\pm S$(ng/g)	儿发 $\overline{X}\pm S$(ng/g)
Fe	16.1±13.6	27.0±15.2
Zn	132.5±49.8	168.0±54.8
Mg	103.4±52.0	227±73
Cu	7.7±2.2	6.8±6.6

新生婴儿头发中的铁、锌、镁含量高于母发值，铜含量低于母发值。新生婴儿头发中的铁含量与其体重呈负相关，在孕期应适当给孕妈补充铁剂以满足胎儿发育的需要。

(四)极谱络合吸附催化波法测定人发中的铁[64]

在KOH和NaOH支持电解质中，Fe(Ⅲ)-三乙醇胺在约－0.76V产生良好的极谱络合吸附波，在有$NaBrO_3$存在下，它在电极表面氧化已被还原的Fe(Ⅱ)，在络合吸附波形成的同时又形成了平行催化波，提高了测定Fe(Ⅲ)的灵敏度。溶样中最合适的$NaBrO_3$浓度为0.025mol/L，据此建立了测定人发中含量铁的方法，测定的检出限达到1×10^{-8}mol/L。

称取0.20g用水洗涤和烘干后的头发置于小烧杯内，加入10mL浓硝酸，盖上表面皿，放置1h，在电热板上于约70～80℃低温消解发样2h，直至溶液变为淡黄色透明。再加入0.5mL高氯酸，盖上表面皿，升温到130～140℃，继续消解发样4h，直到溶液变为无色透明。再加入0.3mL过氧化氢，提高温度到170℃。移去表面皿，将溶液蒸发至干，用8mL去离子水溶解小烧杯内的残留物，摇匀待用。移取一定量的试液置于电解池中，加入2mL 1mol/L KOH溶液，2mL 1mol/L三乙醇胺溶液，1mL 0.025mol/L $NaBrO_3$溶液，稀释至10mL。测定Fe(Ⅲ)的峰高，用标准加入法定量。线性范围为$1\times10^{-8}\sim8\times10^{-6}$mol/L。用国家一级人发标准物质GBW-09101检验了所建立的分析方法，测定值与标准值一致。测定5×10^{-7}mol/L Fe(Ⅲ)，相对标准偏差为1.6%($n=10$)。加标回收率为95.0%～107.0%。样品中共存1倍量的Pb^{2+}，Co^{2+}，Cd^{2+}，Cu^{2+}，Al^{3+}，Sr^{2+}，V(Ⅴ)，Cr(Ⅲ)，Mo(Ⅵ)，Mn^{2+}，As(Ⅲ)；50倍量的Ca^{2+}不干扰Fe(Ⅲ)的测定。

(五)示波极谱法测定人发中的铁[65]

用不锈钢剪刀将发样剪短，将发样在海鸥洗涤剂中浸泡30min后，用70℃的热水冲洗数次，再用自来水冲洗至无泡沫，用蒸馏水淋洗3次，在滤纸上吸干水分，再在烘箱中于80℃烘干。准确称取0.05g洗净和干燥好的发样，置于50mL锥形瓶中，加入4mL硝酸和高氯酸的混酸(8+1)，先在电热板上低温消解发样，再升高温度消化发样，直至消解后的残渣变为白色。冷却后，再转入10mL比色管中，加入1.2mL $1.2\times10^{-5}\mu g$/mL溴邻苯三酚红，1.01mL 0.1μg/mL HCl，用水稀释至刻度，摇匀。在45℃的水浴上放置15min，冷却至室温后，在JP-2示波极谱仪上，用三电极系统测定铁的导数峰电流。铁浓度在1～15μg/mL范围内与峰电流呈线性关系，$\gamma=0.999\ 1$。加标回收率为97.3%～100.3%，平均相对标准偏差为1.4%。

(六)X射线荧光法人发中的铁和铅[66,67]

秦俊法等用X射线荧光法测定了上海市区和苏州地区1 308例儿童和老人头发中的Fe和Pb。男性发样在

理发时采样，女性发样取自后脑枕部离头皮 1～2cm 处的头发。发样用洗衣粉溶液浸泡 10min，用自来水冲洗干净后，再用海鸥洗涤剂溶液浸泡，超声波搅拌 20min，然后依次用自来水和蒸馏水冲洗干净，在烘箱中于 80℃ 烘干。准确称取 0.5g 发样置于坩埚中，先在 300℃ 炭化 2h，再升温至 600℃ 灰化 6h。用 6mol/L HCl 溶解灰化残留物，加入 200μg 内标元素钇，混匀后，用 ^{238}Pu 激发 X 射线荧光。以标准物质 GBW-09101 进行质量控制。按下列公式计算铁和铅的含量

$$C_x = \frac{N_x C_y}{N_y \eta_{xy}}$$

式中，C_y—内标元素钇的含量；C_x—被测因素的含量；N_y—内标元素钇的特征 X 射线峰的计数；N_x—被测因素的特征 X 射线峰的计数；η_{xy}—相对灵敏度因子，预先用标准样品标定。

研究结果发现，0～10 岁的儿童和 80 岁以上的老人的发铅和发铁含量比成年人高，儿童的发铅和发铁含量随年龄增大而降低，老人的发铅和发铁含量随年龄的增大而增高。正常人的发铅和发铁之比值，男性保持在 2.0～3.5μg/g，女性保持在 2.5～5.5μg/g。低于或高于上述比值，怀疑为铁缺乏或铅接触过量。就绝对值而言，低幼儿童的发铅含量应低于 40μg/g，发铁含量应高于 5μg/g。

三、体液中铁的测定

（一）分光光度法测定血中的铁[68]

血清铁与运铁蛋白结合成复合物，在酸性介质中，铁从复合物中解离出来，再被还原剂还原为 Fe(Ⅱ)。Fe(Ⅱ)与亚铁嗪生成紫红色配合物，在 562nm 处有最大吸收。基于该反应建立了测定血清中铁的方法。血清中的复合物全部为铁所饱和，称为总铁结合力(TIBC)。将 Fe(Ⅲ)标准溶液加到血清中，Fe(Ⅲ)与运铁蛋白结合成复合物，多余的 Fe(Ⅲ)被轻质碳酸镁粉吸附除去，然后测定血清中总铁含量，即为总铁结合力。

取三支试管分别用于放置测定、标准和空白溶液，在测定管中加入 0.45mL 血清，在标准管中加入 0.45mL 35.8μ mol/L 的铁标准溶液，在空白管中加入 0.45mL 去离子水，再在三支管中各加入 1.20mL pH＝2.8 的甘胺酸-盐酸缓冲溶液(58mL 0.4mol/L 甘胺酸＋42mL 0.4mol/L 盐酸＋3mL Triton-100，混合后再加入 800mg 无水亚硫酸钠，使之溶解)，混匀之后，在 5mm 吸收池中，以空白管为参比，在 562nm 处测量测定管内溶液的吸光度，作为血清空白值。然后再在三支管中各加入 0.05mL 0.6g/100mL 的亚铁嗪显色溶液，混匀，放置 1h 后测量各管中溶液的吸光度。溶血标本对测定有影响，血清应避免溶血。

当测定总铁结合力时，在一具塞试管中，加入 0.45mL 血清，0.25mL 179μmol/L(1 000μg/dL)的铁标准溶液，0.2mL 去离子水，混匀，在室温下放置 10min 后，加入 20mg 碳酸镁粉末，再放置 10min，并振摇数次，随后以 2 500r/min 的转速离心分离 10min。另取三支试管分别在其中加入 0.45mL 离心上清液、0.45mL 35.8μ mol/L 的铁标准溶液和 0.45mL 去离子水，再按测定血清中铁含量的同样方法加入各种试剂和测量三支试管中溶液的吸光度。按下式计算血清铁和血清总铁结合力 C(μmol/L)，

$$C = \frac{A - (A_0 \times 0.97)}{A_B} k$$

式中，A—测定管溶液的吸光度；A_0—血清空白管溶液的吸光度；A_B—标准管溶液的吸光度；k—换算系数，计算血清铁取 $k = 35.8$，计算血清总铁结合力取 $k = 71.6$；0.97—对前、后两次测定血清空白溶液吸光度时溶液体积变化的校正系数。

国家卫生部医政司编辑出版的临床化学检验规程中还推荐用菲咯嗪比色法测定血清铁[68]。以三氯乙酸和盐酸为释放剂和蛋白沉淀剂，抗坏血酸为还原剂，将去蛋白滤液中的 Fe(Ⅲ)还原为 Fe(Ⅱ)，然后与菲咯嗪生成红色配合物，在 562nm 有最大吸收。显色溶液的吸光度与铁含量成正比。

在 15×100mm 试管中，加入 0.7mL 待测血清、0.7mL 500μg/dL 铁标准溶液，混匀后，在室温下静置 10min，加入 50mg 轻质碳酸镁，在 15min 内振摇数次，然后以 4 000r/min 的转速离心分离 10min。移取上清液，再测定滤液中的铁。测定血清铁和总铁结合力的操作步骤见表 5-8-4。

1L 蛋白沉淀剂溶液中含 50g 三氯乙酸、2.5g 硫脲和 192mL 浓盐酸，加入蛋白沉淀剂时，要一边加、一边混合，10min 后，血清铁和总铁结合力试液以 4 000r/min 的转速离心分离 10min。然后移取各试管中的滤液 2mL，各加入 1.0mL 2mol/L 醋酸钠溶液，0.1mL 3mg/L 菲咯嗪水溶液，混匀。在 15～120min 内，在 1cm 吸收池中，以

去离子水为参比，在 562nm 处测定各溶液的吸光度。按下式计算血清铁和血清总铁结合力 $C(\mu mol/L)$，

$$C = \frac{A - A_0}{A_B - A_0}k$$

式中，A—血清铁或总铁结合力溶液的吸光度；A_0—试剂空白管溶液的吸光度；A_B—标准管溶液的吸光度；k—换算系数，计算血清铁取 $k = 35.8$，计算血清总铁结合力取 $k = 71.6$。

铜对铁的测定有干扰，加入硫脲掩蔽铜离子可消除干扰。

表 5-8-4 测定血清铁和总铁结合力的操作步骤

加入物	血清铁	总铁结合力	铁标准	试剂空白
水(mL)				0.7
200μg/dL 铁标准溶液(mL)			0.7	
血清(mL)	0.7			
总铁结合力上清液(mL)		0.7		
蛋白沉淀剂(mL)	2.3	2.3	2.3	2.3

(二)流动注射-分光光度法同时测定血清中的铁和铜[69]

在双流路双流动检测池的流动注射系统中，在 pH = 4.5 的醋酸介质中，2-(5-溴-2-吡啶基偶氮)-5-(N-丙基-N-磺基丙胺)苯胺(5-Br-PSAA)与 Cu(Ⅱ)和 Fe(Ⅱ)生成水溶性络合物。Cu(Ⅱ)-(5-Br-PSAA)络合物在 578nm 的摩尔吸光系数 $\varepsilon = 6.5 \times 10^4 L/mol \cdot cm$，Fe(Ⅱ)-(5-Br-PSAA)络合物在 558nm 的摩尔吸光系数 $\varepsilon = \times 8.7 \times 10^4 L/mol \cdot cm$。在流动注射系统的一个流路中，用碘酸钾氧化 Fe(Ⅱ)→Fe(Ⅲ)，Fe(Ⅲ)与(5-Br-PSAA)不生成显色络合物，这时只检测到 Cu(Ⅱ)-(5-Br-PSAA)络合物。在第二个流路中，用抗坏血酸钠还原 Fe(Ⅲ)→Fe(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)→Cu(Ⅰ)，Cu(Ⅰ)与(5-Br-PSAA)不生成显色络合物，这时只检测到 Fe(Ⅱ)-(5-Br-PSAA)络合物。基于上述原理，建立了同时测定 Cu(Ⅱ)和 Fe(Ⅱ)的方法。该法每小时可测定 30 个样品，精密度为 1.2%。双流路双流动检测池的流动注射系统的示意图如图 5-2 所示。

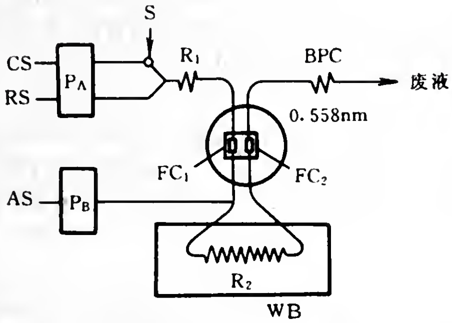


图 5-2 双流路双流动检测池的流动注射系统
CS—1×10^{-4}mol/L 碘酸钾的 0.1mol/L HCl 溶液；
RS—1×10^{-4}mol/L 5-Br-PSAA 溶液(pH = 4.5)；
AS—1×10^{-2}mol/L 抗坏血酸钠溶液(pH = 4.5)；
R_1—15cm 长的反应盘管；R_2—700cm 长的反应盘管；
FC_1、FC_2—流动池；WB—水浴(65℃)；P_A、P_B—泵；
BPC—200cm 长的反压管(0.25mm 内径)；
D—双光束分光光度检测器；S—六通进样阀

将 0.5mL 血清与 0.5mL 1mol/L 盐酸和 10% 三氯醋酸混合溶液混合，在 90℃ 加热 5min，冷却后离心分离 20min。移取 0.3mL 上清液置于试管中，加入 1.2mL 蒸馏水，混匀。将 CS 载流和 RS 显色剂以 0.9mL/min 的速度泵入管路，将制备好的试样溶液经过六通进样阀注入 CS 载流中，在 15cm 长的反应盘管 R_1 内与试剂混合，生成 Cu(Ⅱ)-(5-Br-PSAA)络合物在容积为 8μL、光程为 10mm 的流通池 FC_1 内，由分光光度计于 578nm 进行检测。泵 P_B 以 0.25mL/min 的速度将还原剂抗坏血酸钠溶液(pH = 4.5)泵入管内，还原剂在 700cm 长的反应盘管 R_2 内与试样混合，并将 Fe(Ⅲ)→Fe(Ⅱ)和 Cu(Ⅱ)→Cu(Ⅰ)，生成的 Fe(Ⅱ)-(5-Br-PSAA)显色络合物在流动池 FC_2 内，由分光光度计于 558nm 进行检测。测定 Cu(Ⅱ)，浓度在 50～200μg/L 范围内符合比尔定律，检出限为 2.4μg/L($2S_D$)，测定 100μg/LCu(Ⅱ)，相对标准偏差为 1.2%。测定 Fe(Ⅱ)，浓度在 50～200μg/L 范围内也符合比尔定律。检出限为 2.4μg/L($2S_D$)。测定 100μg/L Fe(Ⅱ)，相对标准偏差为 1.2%。

若以引起 ±3% 的误差作为判别局外离子是否有干扰的判剧，各局外离子的允许限分别为：50μg/L 的 F^-，Cl^-，Br^-，I^-，硝酸根，醋酸根，Li(Ⅰ)，Na(Ⅰ)，Ca(Ⅱ)，Mg(Ⅱ)；25μg/L 的 Hg(Ⅱ)和 Zn(Ⅱ)；2.5μg/L 的 Cd(Ⅱ)，Al(Ⅲ)和 As(Ⅲ)；1μg/L 的 Pb(Ⅱ)和 Se(Ⅳ)；0.1μg/L 的 Ni(Ⅱ)；0.01μg/L 的 Co(Ⅱ)。

Fe(Ⅱ)-(5-Br-PSAA)络合显色反应速度慢，需提高温度以加速反应。

(三)流动注射-电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定血清中的铁和锌等[70]

用流动注射-电感耦合等离子体-原子发射光谱法(FI-ICP-AES)测定血清中铁、铜、锌、镁、锂和锶，用岛津 LC-9A 液相色谱仪的无脉动蠕动泵将试样溶液直接注入到以 1mL/min 速度流动的去离子水载流中。ICP 发射的光谱同时通过 Labtam P1000 ICP-AES 光谱仪的多色器和单色器，多色器用于检测铁、铜、锌、镁和锶，单色器用于检测锂。测定的条件见表 5-8-5。

表 5-8-5 测定的条件

等离子体		单色器		
频率	27.12MHz	Czerney-Turner 型		
入射功率	1.0 kW	焦距	0.75m	
反射功率	<3w	刻线	1200 条/mm	
等离子体 Ar 流量		多色器		
冷却气	12L/min	焦距	1m	
辅助气	<1 L/min	流动注射泵		
雾化气	0.6L/min	岛津 LC-9A		
同心气动雾化器，Meinhard 型		注射器		
进样速率	1mL/min	Rheodyne 7125 型，100μL		

匹配基体用纯度为 98%～99%的牛血清白蛋白的磷酸盐缓冲液制备，缓冲溶液含有 12.5mmol/L $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$、112mmol/L NaCl 和 5.0mmol/L KCl。用蒸馏水渗析 24h 除去牛血清白蛋白中的盐。在标准溶液中牛血清白蛋白的最终浓度为 6.34%(*W*/*V*)。用 ICP-AES 法测定 6.34%血清白蛋白中的铁、铜、锌、镁、锶和锂含量，各元素的检出限($2S_D$)分别为 3.3,7.4,4.6,57.0,0.13 和 4.3ng/g，相对标准偏差分别为 1.10,0.74,1.25,0.29,0.25 和 0.37%。在计算标准溶液中各被测元素浓度时，要对 66.34%血清白蛋白匹配基体中的铁、铜、锌、镁、锂和锶含量进行校正。血清白蛋白的存在改变溶液的粘度和表面张力，影响气溶胶的粒径和雾化效率，必需进行基体匹配，使用 6.34%血清白蛋白配制标准溶液可以克服血清基体的物理干扰。用这种方法配制标准溶液制作校正曲线，在 0～10μg/mL 范围内线性关系良好，相关系数 $\gamma \geq 0.999\,8(n=5)$。

在测定过程中，用韩国标准物质科学研究所研制的血清样 KRISS 进行质控，用标准物质 NIST SRM 909 对方法的可靠性进行了检验。用本法与用同位素稀释法测定的值是一致的。当注射 100μL 血清时，铁、铜和锂的回收率分别为>95%、98.2%和 99.8%，相对标准偏差<1.3%。本法已用于临床分析。

(四)火焰原子吸收光谱法测定血中的铁[71]

取一滴耳垂血，用适当浓度的细胞溶解液释稀后，在乙炔流量 5L/min 和空气流量 15L/min 的条件下，用火焰原子吸收法直接测定铜、锌、铁、钙，回收率在 99%～103%，并同 30 例静脉血样的测定结果进行了对比，除镁之外，在置信度为 95%时，耳垂血与静脉血中锌、铁、钙、铜等四元素的测定值之间无显著性差异，说明可用耳垂血采样代替静脉血采样。本法采血量少，简便快速。

(五)X 射线荧光光谱滤纸片法测定血和脑脊液中的铁、铜、锌[72]

先移取 0.1mL 含有不同浓度的被测各元素的混合标准溶液，垂直滴在直径为 51mm 的滤纸中心，制得标准系列，自然晾干。将制得的样品放在内衬铅杯的样品盒内(内衬铅杯的目的是为了在照射薄样品时，有效地消除样品盒内壁因受 X 射线激发产生的某些元素的谱线对测定所产生的影响)，在日本理学 3080E 型 X 射线荧光光谱仪上进行测定，仪器工作条件是：端窗铑靶，粗狭缝，工作电压 50kV，工作电流 50mA。各元素的测定条件见表 5-8-6。用 M243EX 型计算机和 DF151G 软件处理数据，根据各元素的标准加入量与测得的标准强度，计算各元素的标准曲线常数。测定实际样品时，移取 0.1mL 试液(全血、血清或脑脊液)垂直滴在与标准样品相同型号的直径为 51mm 的滤纸中心，自然晾干后即可作为待测样品，在与标准系列同样的条件下进行测定。测定 Fe, Zn, Cu, Ca, K, Mg, Na, Cl, S, P, Si 和 Al 的检出限分别为(%)：0.10, 0.03, 0.09, 0.21, 0.50, 0.25, 4.8, 0.08, 0.08, 0.07, 0.03 和 0.08；回收率为 90%～110%。相对标准偏差依元素而不同，从硫 1.6%到铜 13.0%，测定 12 个元素的平均相对标准偏差为 5.1%($n=10$)。

表 5-8-6 各元素 X 射线荧光光谱测定条件

元素	计数器	分光晶体	pH_A	峰 2θ(度)	T_p(s)	背景 2θ(度)	T_B(s)
Zn	SC	LiF(200)	7～35	41.815	100	41.200	40

续表

元素	计数器	分光晶体	pH_A	峰 2θ (度)	T_p(s)	背景 2θ (度)	T_B(s)
Cu	SC	LiF(200)	10～35	45.045	100	47.000	40
Fe	SC	LiF(200)	10～35	57.530	10	56.500	10
Ca	PC	PET	10～35	45.170	40	44.000	20
K	PC	PET	10～35	50.650	10	48.000	10
Al	PC	PET	10～35	144.835	100	143.000	40
Cl	PC	Ge	10～35	92.77	10	95.500	10
S	PC	Ge	10～35	110.710	10	113.500	10
P	PC	Ge	10～35	140.010	10	143.500	10
Mg	PC	TAP	10～35	45.240	100	46.720	40
Na	PC	TAP	10～35	55.200	20	53.100	10
Si	PC	RX-4	10～35	144.635	20	147.500	10

四、脏器和软组织中铁的测定

(一)分光光度法测定前列腺中的铁和铜[73]

在氨基硫醇存在下，Fe(Ⅱ)，Cu(Ⅱ)与 1-(2-喹啉偶氮)-2,4,5-三羟基苯(QATB)分别在 pH=8.0～10.0 和 pH=7.0～9.0 反应，生成黑棕色和红色络合物，其最大吸收波长和摩尔吸光系数分别为 λ_{max} = 510nm、ε_{510} = 1.86×10^4L/mol·cm 和 λ_{max} = 550nm、ε_{550} = 2.54×10^4L/mol·cm。Fe(Ⅱ)-QATB 络合物在 Cu(Ⅱ)-QATB 络合物在 Cu(Ⅱ)-QATB 络合物最大吸收波长 550nm 处也有明显的吸收，其它的过渡金属仅在 pH>10 时才生成显色络合物。在氨基硫脲存在下，能完全阻止 Cu(Ⅱ)与 QATB 的反应，而不影响 Fe(Ⅱ)与 QATB 的反应。基于上述反应建立了同时或分别测定生物和食品中铁和铜的方法。

移取一份含 Fe(Ⅱ)或 Cu(Ⅱ)试液，置于 10mL 容量瓶中，加入 2mL 2×10～3mol/L QATB 乙醇溶液、1mL 1mol/L 醋酸钠溶液，用稀 NaOH 调节试液 pH=7～8，1∶1(*V*/*V*)水-乙醇稀释到刻度，以试剂空白为参比，分别在 510 和 550nm 处测定铁和铜络合物的吸光度。当有 Fe(Ⅱ)和 Cu(Ⅱ)共存时，可在氨基硫脲存在下在 510nm 处测定 Fe(Ⅱ)。在不存在氨基硫脲时，在 550nm 处测得 Cu(Ⅱ)和 Fe(Ⅱ)的总吸收，在氨基硫脲存在下在 550nm 处仅测得 Fe(Ⅱ)的吸收，两次测定的吸光度之差值与 Cu(Ⅱ)的浓度成正比，可定量测定 Cu(Ⅱ)的含量。Fe(Ⅱ)和 Cu(Ⅱ)校正曲线的线性范围为 0～0.3μg/mL。测定食物样品中的 Fe(Ⅱ)和 Cu(Ⅱ)，加标回收率分别为 95.7%～103.7%和 93.5%～102.7%。

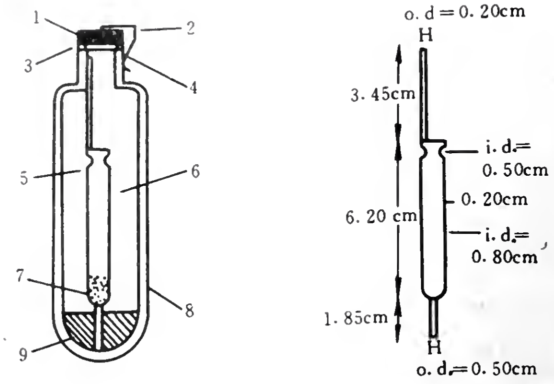
F^-，Cl^-，Br^-，I^-，SCN^-，硝酸根，亚硝酸根，硫酸根，亚硫酸根，碱土金属，稀土金属，铝，铟，Sb(Ⅲ)，铋，Cr(Ⅲ)，铂系金属(除 Pd 外)，Th 和 Sn(Ⅱ)等均不干扰测定。CN^-，EDTA，Ni^{2+}，Co^{2+} 和 V(Ⅴ)严重干扰 Fe(Ⅱ)和 Cu(Ⅱ)测定。S^{2-} 和磷酸根干扰 Fe(Ⅱ)测定。200μg/mL 硫代硫酸根；50μg/mL 柠檬酸根；40μg/mL 钼酸根和钨酸根；20μg/mL 草酸根，硼酸根，U(Ⅵ)，Hg(Ⅱ)，Cd(Ⅱ)和 Pd(Ⅱ)；10μg/mL Cu(Ⅱ)和 Ag(Ⅰ)引起 Fe(Ⅱ)-QATB 显色络合物吸光度变化≤2%。100μg/mL 硫代硫酸根，S^{2-} 和酒石酸根；40μg/mL 草酸根，柠檬酸根，钼酸根和钨酸根；25μg/mL 硼酸根；20μg/mL Hg(Ⅱ)和 Cd(Ⅱ)；10μg/mL Pd(Ⅱ)和 Ag(Ⅰ)；5μg/mL Zn(Ⅱ)和 Mn(Ⅱ)引起 Cu(Ⅱ)-QATB 显色络合物吸光度变化≤2%。

此法已用来测定前列腺或良性前列腺肿大生物样品。称取 5g 前列腺或良性前列腺肿大样品，用硝酸和高氯酸混酸(1+1)消解样品，将消解液蒸干，残渣在 300℃ 灰化。用 2mL 1mol/L 硫酸溶解灰化后的残留物，定容到 25mL。从中移取一定量试液，按前述操作测定了其中的 Cu(Ⅱ)，加标回收率为 97.8%～102.4%。

(二)电感耦合等离子体-原子发射光谱法同时测定动物组织中的铁、铜、锌和锰等[74]

称取 50～165mg 的生物样品，置于样品管中(若消解粉末状血样，用 100μL 亚沸硝酸润湿样品)，在通用的容

积为 70mL 的高压灰化器(HPS)溶样装置内，加入 5mL 亚沸硝酸或分析纯硝酸(不直接加入样品中)。用 PTFE 膜封住 HPS 端口，盖上石英盖，再用钨质夹具压住石英盖，将 HPS 密封。将溶样装置放在市售 HPS 内的铝锭加热器上，关闭高压器的盖子，通氮气升压到 100bar 压力，按表 5-8-7 的程序升温消解样品。HPS 溶样装置如图 5-3 所示。样品消解液转移到聚乙烯管内，加入 1.0mL 250mg/L 钪内标溶液，用去离子水稀释到 5mL，用 Plasma Ⅱ 型顺序等离子体原子发射光谱仪测定试液中的铁、铜、锌、锰、钙、镉和镁的浓度。测定碳时，将消解液蒸发至 0.5mL，除去溶解的 CO_2，加入 0.5mL 亚沸硝酸，再用去离子水稀释到 5mL，然后进行测定。用 ICP-AES 测定的条件见表 5-8-8。



(a)HPS 溶样装置　　(b)样品管

图 5-3　HPS 溶样装置

1—石英盖；2—钨质夹具；3—O 形垫圈；4—PTFE 膜

5—酸蒸汽；6—石英样品管；7—样品；

8—HPS 石英溶样装置；9—酸

表 5-8-7　高温高压酸蒸气消解生物样品程序

阶段	$T_{初始}$(℃)	t(min)	$T_{最后}$(℃)	阶段	$T_{初始}$(℃)	t(min)	$T_{最后}$(℃)
1	40	30	110	3	110	40	230
2	110	30	110	4	230	90	230

表 5-8-8　ICP-AES 测定的条件

RF 频率	27.12MHz	分析线	雾化气	1L/min	MgⅡ 280.270nm
RF 功率	1 000W	C Ⅰ 193.091nm	雾化器	Ryton 正交流动型	MnⅡ 257.610nm
载气	Ar	CaⅡ 393.366nm	雾化室	Scott 型，双通	ZnⅠ 213.856nm
流量		CuⅠ 324.754nm	观测高度	15 或 9(碳)mm	YⅡ 371.030nm
冷却气	15L/min	CdⅡ 214.438nm	读数延迟	20 或 60(碳)s	内标线
辅助气	1L/min	FeⅡ 259.940nm	积分时间	100s	ScⅡ 424.683nm

校正曲线范围：铝、锰、铁、铜、镉为 0.5～2.0mg/L；钙、镁、锌和碳分别为 40～200mg/L、6～20mg/L、0.3～1.0mg/L 和 10～400mg/L。

用消解液中的残留碳量作为生物样品消解完全程度的指示，采用表 5-7-3 的消解程序，消解液中的残留碳量为 0.07±0.02%($n=4$)，测定钇的回收率为 101±5.9%($n=4$)，说明高温高压酸蒸气溶样法是有效的。该法的优点是：避免了外源污染和挥发性损失，样品分解快速，试剂消耗量少。已用动物全血、牛肝、马肾、牡蛎、贻贝等多种标准物质对所建立的方法进行了检验，在置信度 95% 的条件下，测定值与保证值相符。

Shiraishi 等用 ICP-AES 同时测定 1975～1978 年日本东京地区因心力衰竭、偶然事故突然死亡的人体的多种器官组织中的铁、铜、锌、锰等[52]。样品在低温干法灰化器的气室内，在 150mL/min 氧气流中和 150W 射频输出条件下灰化 24～30h，用硝酸或盐酸溶解灰化残留物，用岛津 ICPQ-1012W 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪同时进行多元素测定。ICP-AES 测定条件详见第七节中的四(一)。用 NBS 1577 牛肝标准物质检验方法的准确度和精密度，测定值在保证值或推荐值的 ±4% 误差范围内。

Asp 等用电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定牛肝中的铁、铜和镉[75]，称取 0.5g 牛肝标准物质 SRM 1577a(美国国家标准和技术研究所，NIST)或 NSC-2(前捷克斯洛伐克)置于烧杯中，加入 10mL 65％硝酸，在电热板上煮沸消解 1～2h，直到消解液的体积变为约 1mL。转移到 10mL 容量瓶中，用水释稀到刻度。过滤除去液面上的油脂后，用 Pekin-ElmerICP 5500B 型顺序电感耦合氩等离子体原子发射光谱仪测定，等离子体功率是 1.0kW，频率 27.12MHz，等离子体氩冷却气流量 15L/min，雾化气流量 1L/min，观测高度 18mm。使用的波长分别是：Fe 261.19，Cd 228.80，Cu 324.75，Mn 257.61，Mo 281.62 和 Zn 213.85nm。测定镉、锰和钼需要校正背景。测定结果见表 5-8-9。

表 5-8-9　测定平均值 $\overline{X}$ 和标准差 SD(μg/g)

标准物质	Fe		Cd		Cu		Mn		Mo		Zn	
	$\overline{X}$	SD	$\overline{X}$	SD	$\overline{X}$	SD	$\overline{X}$	SD	$\overline{X}$	SD	$\overline{X}$	SD
SRM 1577a												
保证值	194	20	0.44	0.06	158	7	9.9	0.8	3.5	0.5	123	8
测定值	188	9	0.48	0.06	160	5	10.7	0.3	3.5	0.5	123	3
NSC-2												
保证值			0.43	0.03								
测定值	301	8	0.49	0.03	52	1						

测定值与保证值一致。在溶样时，浓酸高温溶样比在低温长时间溶样的效果更好。用甲醇稀释溶液消除液面的油脂，会抑制发射信号和在 Cd 228.80nm 附近产生高的背景。

(三)火焰原子吸收法测定红细胞膜结合铁

杨根元等用火焰原子吸收法测定了 34 例正常人和 30 例肺癌患者细胞膜结合铁[137]。采集静脉血，分离红细胞。用含 0.15mol/L 氯化钠的 50mmol/L Tris－HCl 的等渗缓冲溶液(pH＝7.4)洗涤红细胞 3 次，按高速冷冻离心法分离制备红细胞膜。用浓硝酸和高氯酸加热消解，直到消解液变为无色透明，加入 0.3mL 正丁醇增敏剂，在岛津 AA-6501 型原子吸收分光光度计进行测定，测定锌的条件是：分析线 Fe248.3nm，通带宽度 0.2nm，灯电流 10mA，乙炔流量 2.2L/min，空气流量 5.4L/min，燃烧器高度 6mm。用本流测定了 34 例正常人和 30 例肺癌患者细胞膜结合铁，结果表明，肺癌患者红细胞膜结合铁显著地高于正常人(显著性水平 $\alpha \leqslant 0.01$)。详见第十一节中的四(三)。

(四)火焰原子吸收光谱法测定鲜鱼肌肉中的铁、铜、锌[76]

用滤纸将鲜鱼鱼尾肌肉表面的水分吸干，准确称取 3.000 0g 样品置于聚四氟乙烯坩埚中，在 105℃干燥 5h，再将样品转入铂坩埚中，加入 2mL 10％ HNO_3，在电热板上炭化样品之后，再在马福炉中于 600℃灰化 4h，直至样品变为灰白色。样品冷却后，用 2mL 1％ HNO_3 溶解残留物，待完全溶解后定容于 50mL 容量瓶中。在表 5-8-10 所列条件下火焰原子吸收法测定铁、铜、锌。用 GBW-080193 牛肝标准物质进行质控，钾、钠、铝、铁、锌、镍、磷的含量在 100μg/mL 时对测定不干扰。分析实际样品时相对标准偏差为 0.32％～0.85％。

表 5-8-10　火焰原子吸收光谱测定 Cu、Fe、Zn 的条件

波长(nm)	灯电流(mA)	燃烧器高度(mm)	乙炔压力(kPa)	空气压力(kPa)
Cu 324.7	7.5	7.5	24.5	156.9
Fe 248.3	10.0	7.5	24.5	156.9
Zn 213.9	8.5	7.5	19.6	156.9

(五)全反射 X 射线荧光和电感耦合等离子体-质谱法测定贻贝和菠菜中的铁等

在加压消化罐内，用浓硝酸消解样品，用全反射 X 射线荧光法测定时，在石英玻璃载片上制样，以镓为内标，用 EXTRAⅡ型全反射 X 射线荧光仪分析。用等离子体质谱法测定时，在试液中加入二次蒸馏水和铑标准溶液后，用 ELAN 500 型电感耦合等离子体质谱仪测定[55]。详细测定条件参见第七节中的四(三)。全反射 X 射线荧光法可以不考虑基体效应，不要特殊的校正样品，制样简单，一个样品可多次重复测定，更适合于快速多元素同时测定。电感耦合等离子体-质谱法可以分析同位素。

（六）质子激发 X 射线荧光法测定人组织器官中的铁、铬、锰、铜、锌等[77~79]

将自然或人工流产后的胎儿立即进行解剖取出肝、脑、肾、肺和胃，放入用去离子水洗净，在 $-20℃$ 保存。在 $-4℃$ 用钛刀切取 4g 各器官的湿组织，加入 15mL 二次蒸馏水匀浆，用直径 $50\mu m$ 的尼龙膜过滤，移取 4mL 滤液于石英器皿中，在 90℃ 加热除去水分，在 110℃ 保持 8h。冷至室温，准确称重。将样品置于低温灰化炉中，在功率 100W 和 O_2 流速 200mL/min 的条件下灰化 18h。在灰化后的样品中，加入一定量的钇内标溶液，完全溶解灰化残留物。移取一定的试液制靶，在真空中干燥后，在全自动质子诱发 X 射线荧光仪上用 PIXE 内标法定量测定铁、铬、锰、铜、锌、钾、钙、锶、砷、铅、硒、铷等。用小牛肝标准物质进行质控。被测元素 i 的浓度 C_i 按下式计算：

$$C_i = \frac{N_i C_y}{N_y R_{iy}} K_{iy}$$

式中，N_i—被测元素 i 的特征峰计数；N_y—内标元素 y 的特征峰计数；C_y—内标元素的浓度（是已知的）；R_{iy}—被测元素 i 相对于内标元素 y 的 X 射线荧光的产率；K_{iy}—被测元素 i 相对于 y 基体效应的归一化校正因子，对于厚度 $<4mg/cm^2$ 的薄靶，$K_{iy}=1$。

Yeh 等用质子激发 X 射线荧光法测定了子宫肌瘤中的铁、镍等。将采集子宫肌瘤、邻近肌瘤的组织和正常组织除水、除油和干燥后，用切片机切成厚 $4.0\mu m$ 的薄片。以钇参比元素，用 2.0MeV 质子束轰击样品，产生的 X 射线被与质子束垂直放置的高质量的锗探测器（HPGe）所探测。由探测器产生的信号送到多通道分析器，经分析处理后得到被测元素特征 X 射线的面积计数和样品中被测元素的浓度。已用所建立的分析方法测定了 8 例子宫肌瘤患者的子宫肌瘤和邻近肌瘤正常组织样品中 Ni, Mn, Fe, Zn, Cu, As, Br, Sr 等痕量元素[111]，发现所测元素在肿瘤组织中的浓度均比在正常组织中的浓度要低。有关详细情况参见第十节中的四（三）。

Hall 等用 1～5MeV 质子束激发样品同时产生 X 射线荧光（PIXE）和 γ 射线荧光（PIGE），测定了生物样品中的铬、铁、镍、铜等[165]。PIXE 的优点是能同时测定从 Na（$Z=11$）到 U（$Z=92$）的各种元素，所需样品量和制备样品工作量很少，无试剂空白，但不能测定原子序数 $Z<11$ 的轻元素和分析不同的同位素。而 PIGE 能分析原子序数 $Z<11$ 的轻元素和同位素，将生物样品放置在液氮内冷冻干燥，研磨为很细的均匀粉末，搀入内标钇的乙醇溶液，压成直径为 14mm 的片，将片状样品粘在聚丙烯膜上，膜再固定在塑料载片上。在一大气压氦气中，受质子束辐照激发，同时产生 X 射线发射和 γ 射线发射。X 射线由 PGT Si(Li) 探测器检测，γ 射线由高纯 PGTGe 探测器检测。经放大后的 γ 射线和 X 射线信号分别送到 2048 和 4096 通道分析器，由计算机解谱和计算。分析工作严格按照美国化学会环境化学数据采集和评价规范进行。测定的相对标准偏差 RSD ≤7%。所建立的分析方法已用于产妇初乳、精子、卵胞液、胎儿组织、牙、骨、树年轮和苔藓中从 Li 到 U 的多种元素的测定。详见第十二节中的三（九）。

五、钙化组织样品中铁的测定

（一）催化分光光度法测定指甲和人发中的铁[80]

用水洗涤头发和指甲样品后，用丙酮浸泡，再用蒸馏水清洗以除去外源污染，洗净的样品在烘箱内于 60℃ 烘干。冷却后称取 0.500 0g 样品置于石英坩埚内，于低温炭化后，再在 700℃ 灼烧。用 4mL 硝酸（1+6）溶解灼烧后的残留物，用 0.1mol/L NaOH 调节至中性后，转移到 100mL 容量瓶中，用去离子水定容。

在氨性溶液中，Fe(Ⅲ)对 H_2O_2 氧化刚果红的反应有强烈的催化作用，以邻菲罗啉为活化剂，采用固定时间法可以测定痕量铁。铁浓度在 0～$0.6\mu g$/25mL 范围内，与催化反应和非催化反应的吸光度之差 ΔA 有良好的线性关系，$\gamma=0.999$。检出限为 2×10^{-9}g/mL。测定发样中的铁，回收率为 105.2%；测定指甲样中的铁，回收率为 104.7%。测定 $0.4\mu g$/25mL Fe(Ⅲ)，样品中共存的 Fe, Cu, Zn, Mn, Ca, Mg, Pb, Cr 和 Sr 等均不干扰 Fe(Ⅲ)的测定。1 000 倍量的 K^+，Na^+，Ca^{2+}，Mg^{2+}，Ba^{2+}，Sr^{2+}，NO_3^-，SO_4^{2-}；500 倍量的 NH_4^+，Cl^-，PO_4^{3-}；250 倍量的 Ag^+，Ag^{3+}；200 倍量的 Mn^{2+}，Pb^{2+}，Br^-，F^-；100 倍量的 Hg^{2+}，I^-；50 倍量的 Bi^{3+}，Cr^{3+}，$Cr_2O_7^{2-}$；20 倍量的 Co^{2+}，Ni^{2+}，Zn^{2+}，Cd^{2+}；5 倍量的 Cu^{2+} 均不干扰铁测定。

（二）电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定骨中的铁等[81]

人骨样品来自马萨诸塞大学人类学系，动物骨样是国际原子能委员会 LAEA H-5 标准参考物质。粉末状骨样在烘箱中于 100℃ 干燥 2h，称取 23g 烘干后的骨样，置于 100mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入 15mL 浓硝酸，在电热板上缓慢加热 30min，逐滴加入 30%的过氧化氢以完全破坏有机物。冷却后，将消解液转移到 50mL 容量瓶中，

用蒸馏水定容。对于用氢化物发生法测定骨样中的砷、硒和用元素发生法测定汞，称取2g骨样，按上述同样操作处理，消解液稀释到5mL。测定砷、硒和汞，每一次测定取1mL试液，加入0.5mL浓盐酸和0.5mL新制备的2% $NaBH_4$，测定砷时还加入0.1mL 10%的碘化钾溶液。若骨中被测元素的含量很低，则需要预富集。移取3g骨的消解液置于烧杯中，加入120mL 0.2mol/L EDTA。用氨水调节溶液的pH=5，将此试液以1mL/min的速度通过聚(二硫代氨基甲酸盐)树脂柱(含有80mg 70～80目树脂)，洗涤后，用2mL浓硝酸和30%过氧化氢在电热板上缓慢加热消解树脂，最后用硝酸(3+1)溶解树脂消解产物，并定容到5mL。

用Plasma-Therm HFS-5000D型等离子体发射光谱仪直接测定了Zn, Mn等15个元素，经过预富集后测定的元素有Cu, Co, Ni, V, Mo, Pb, Ti和Cd等8个元素。测定条件是：功率0.70kW，外层冷却气流量16L/min，不通辅助气，气溶胶雾化气流量0.8L/min(测定钙和磷为0.9L/min)，雾化器反压1.6～1.9kg/cm²，观测高度13.5～18.5mm。用电热蒸发法测定铜时，移取5μL试液于石墨电极上，测量由等离子体激发的铜谱线。测定条件是：功率0.55kW，外层冷却气流量16L/min，辅助气流量1L/min，气室载气流量1L/min，观测高度13.5～18.5mm，单色器狭缝宽度50μm，干燥温度100℃，干燥时间10s，灰化温度200℃，灰化时间10s，升温速度800℃/s，蒸发温度2 100℃，蒸发时间3s。

用本法测定IAEA H-5标准物质，测定结果与保证值一致。通过预富集后进行测定的回收率为95.8%～101.6%。测定人骨试样中微量元素的部分结果列于表5-8-11。

表5-8-11　人骨中微量元素的含量(μg/g)

元素	测定值	元素	测定值	元素	测定值
Ca	27.1±0.3%	Zn	102.0±1	Hg	0.012±0.000 3
P	13.8±0.2%	Ba	21.0±0.4	Cu	1.0±0.003
Mg	0.226±0.004%	Al	42.9±0.8	Ni	2.1±0.02
Na	1.066±0.02%	Mn	1.56±0.08	Co	0.4±0.01
Sr	149±2	Pb	25.0±2	Ti	0.5±0.01
Fe	29.4±0.6	Se	0.101±0.002	V	1.1±0.03

注：重复测定次数 $n=3$，Ca、P、Mg和Na的含量为百分含量。

骨样中的钙含量高(人骨中钙浓度为26.9±0.05%)，产生的高背景对测定钡和锶有影响，必需进行背景校正。Al 396.15nm受邻近钙发射的强烈影响，可以采用Al 236.705nm。在配制参比溶液时，要加入与试样中相同量的钙进行基体匹配。

(三)石墨炉原子吸收光谱法测定骨中的铁等

Tahán等用石墨炉原子吸收光谱法测定骨中的铁等[23]。在高压溶样罐内用浓硝酸消解样品。测定铁的进样量是20μL，用普通石墨管在管壁上原子化，原子化的条件是：在5s内升温到500℃，灰化10s，再在10s内升温到1 300℃，灰化15s，原子化温度2 500℃，原子化时间5s。氩用作保护气，原子化阶段停止通氩气。用氘灯校正背景，测量峰面积。测定铁的检出限为0.5μg/L(3S_D)，相对标准偏差≤3.0%。详见第五节中的五(三)。

(四)同位素激发X射线荧光测定指甲中的铁等

指甲样品用5%海鸥牌洗涤剂和蒸馏水洗净、晾干，放在石英坩埚内于500℃灰化，以钇内标溶液溶解灰化残留物，涤纶膜上制靶，用同位素激发X射线荧光，计算特征峰面积和指甲样品中各元素的相对含量，发现恶性肿瘤病人指甲中Ni含量明显地低于正常人指甲中的Ni含量[33]。参见第六节中的五(二)。

第九节　痕量钴的测定

一、引　　言

钴具有$3d^74s^1$的电子构型，具有多种氧化态；在水溶液中只有Co(Ⅱ)和Co(Ⅲ)能够存在，而主要以Co(Ⅱ)存在，既能形成简单的盐，又能形成络合物，Co(Ⅲ)的络合物广泛存在，特别对含氮配体具有很强的亲和性，在含氮配体存在下，Co(Ⅱ)很容易氧化为Co(Ⅲ)。Co(Ⅱ)能有效地从酶里取代Zn(Ⅱ)。钴在人体内各部位的含量范围见表5-9-1。

表 5-9-1　钴在人体内各部位的含量范围

物质	全血	血清	尿	唾液	脑脊液	骨①	指甲①
含量(mg/L)	0.000 17～0.063	0.000 22～0.056	0.098		0.09～4.32	0.029～43.5	<0.2
物质	心脏	肺	肝	脾	肾	脑	皮肤
含量(μg/g)	0.013～700	0.013～9	0.017～13	0.074～2	0.008～1.12	0.013～450	0.052～300

①单位为 μg/g。

二、人发中钴的测定

(一)化学发光法测定人发中的镍和钴[82]

发样用水和丙酮洗净，晾干，剪成小段。取发样 0.1g 置于聚四氟乙烯高压溶样罐内，加入 2.0mL 浓 HNO_3 和 1.0mL H_2O_2，密闭后消解样品 5min，消解液无色透明，用去离子水定容为 50mL。在 25mL 容量瓶中，加入 2.5mL 5×10^{-3}mol/L 茜素紫、2.0mL 2.5×10^{-2}mol/L 溴化十六烷基三甲胺(CTMAB)和 10mL 1.0mol/L KOH，用去离子水定容后作为试剂溶液。移取 10mL 试液置于另一个 25mL 容量瓶中，加入 1.0mL 30% H_2O_2，1.5mL(1+1 000)三乙醇胺，一滴 0.5%对硝基酚，调节 pH 至中性，用 1.0×10^{-3}mol/L HCl 定容，作为试液。将试液和试剂溶液分别由 HK-1 智能化学发光仪的两通道输入，测定产生的化学发光强度(峰面积 1gS)。如果不加入三乙醇胺掩蔽 Co^{2+}，则测得的化学发光强度是钴和镍的总发光强度，求得钴和镍的总量，加入三乙醇胺掩蔽 Co^{2+} 之后，测得的化学发光强度仅是镍的发光强度，求得镍的含量，再用差减法计算出钴含量。测定钴和镍的加标回收率分别为 95.8%～104%和 92.5%～109%，相对标准偏差相应分别为 3.6%和 8.1%。

(二)火焰原子吸收光谱法测定人发中的钴[83]

在流动注射体系中，在溴化四丁基胺(TBABr)存在下，溴化四丁基胺阳离子 TBA^+ 与荷负电的钴-亚硝基 R 盐络合物形成离子对，在线吸附预富集钴，淋洗液直接引入火焰原子吸收光度计的雾化器进行钴的测定。

准确称取 2.00g 生物样品置于聚四氟乙烯坩埚中，加入 15mL 浓硝酸和 5mL 浓高氯酸，在砂浴上加热消解，消解液蒸发至近干。冷却后，用 10mL 0.1mol/L 盐酸溶解残留物，并转移到 25mL 容量瓶中，在溶液中加入 2mL 2%硫脲，再用 0.1mol/L 盐酸稀释到刻度。移取一定量试液注入流动注射系统中，试液首先与柠檬酸混合，掩蔽 Fe(Ⅲ)，然后与亚硝基 R 盐和溴化四丁基胺混合，形成的钴-亚硝基 R 盐络合物-溴化四丁基胺离子对吸附在内径 3mm、长 10mm 和容积 70μL 的 Polygosil C18(40～65μm)微柱上，用乙醇淋洗，淋洗液直接引入 Perkin-Elmer 400 型原子吸收分光光度计的喷雾器。吸附预富集的合适的条件是：TBABr 浓度 0.01mol/L、pH=4～7、样品负载时间 60s、柠檬酸流速 4.0mL/min 和亚硝基 R 盐/溴化四丁基胺的流速是 1.5mL/min。火焰原子吸收光谱法测定的条件是：光谱通带宽度 0.2nm，测定波长 240.7nm，钴空心阴极灯电流 20mA，乙炔流量 1.0L/min，空气流量 8.0L/min。在样品流中引入柠檬酸钠消除铁的干扰。检出限为 3μg/L($3S_D$)，测定 50μg/L 钴，相对标准偏差为 2.4%。用人发标准物质对本法进行检验，测定值与保证值相等。钴校正曲线的线性范围是 0～100μg/L，相关系数 $\gamma=0.999(n=6)$。方法简便快速，每小时可分析 45 个样品。

在 0.16%硫脲和 2%柠檬酸钠存在下，测定 50μg/L 钴，试液中干扰离子的允许量分别为 200mg/L Fe(Ⅲ)；100mg/L Ca(Ⅱ)，Mg(Ⅱ)，Al(Ⅲ)；10mg/LMn(Ⅱ)，Cr(Ⅵ)，Cd(Ⅱ)，Ni(Ⅲ)，Ni(Ⅱ)，Pb(Ⅱ)，Zn(Ⅱ)和 5mg/L Cu(Ⅱ)。

(三)石墨炉原子吸收法测定人发中的钴[84]

用不锈钢剪刀将采集的发样剪短成 1～2mm，置于聚四氟乙烯杯中，用 1%海鸥洗涤剂浸泡 30min，并不断搅拌，然后用去离子水冲洗干净，在烘箱中于 60℃烘干。冷却后，准确称取发样的 0.200 0g 置于石英坩埚中，放入马福炉中于 250～300℃炭化 2～3h，然后升温到 500～550℃灰化 5h，灰化后的残渣用 0.5%硝酸溶液释稀并定容到 5.0mL。用微量移液器进样，移取 20μL 试液注入 HGA-500 型石墨炉内，升温到 110℃，保持 20s，在 15s 内升温到 500℃，灰化 15s，再快速升温到原子化温度 2 400℃，保持 5s，除残温度 2 700℃，除残时间 2s。用 PE-5000 型原

子吸收光谱仪测定 Co 240.8nm 的吸光度。仪器工作条件是：光谱通带 0.2nm，灯电流 10mA，保护气流量在文献中没有说明。钴浓度在 0～20ng/mL 范围内，校正曲线具有良好的的线性关系，γ = 0.999 8。方法的检出限可达 0.5ng/mL，回收率为 94%～104%。测定 5ng/mL 钴，人发中的 Na, Ca, Mg, Mn, Fe 不干扰钴测定；1 000μg/mL SO_4^{2-} 和 150μg/mL PO_4^{3-} 干扰测定。

三、体液中钴的测定

(一)石墨炉原子吸收光谱法测定血浆和尿中的钴[85]

用冷冻干燥的血清来制备基体匹配的标样，血清中原来的钴浓度用标准加入法测定。在血清基体中加入钴标准溶液配制标准系列。移取 400μL 样品溶液置于聚苯乙烯试管中，加入 25μL 含有 0.53g/L Pd、0.06% Triton X-100 和 DB110A 消泡剂的基体改进剂溶液，混匀后，用 Perkin-Elmer 3030 型原子吸收分光光度计进行测定，制作校正曲线。未知样品按同样方法进行测定。测定时，用热解镀层石墨管，氘灯校正背景，钴空心阴极灯电流 15mA，进样量 40μL，测定血浆中钴的石墨炉工作条件列于表 5-9-2。检出限是 0.15μg/L 钴。加标回收率为 93%～103%。测定 1.2μg/L 钴，批内和批间标准差分别为 3.5%(n = 8)和 17.7(n = 6)；测定 8.4μg/L 钴，批内和批间标准差分别为 2.1%(n = 8)和 4.2%(n = 6)。

表 5-9-2 测定血浆中钴的石墨炉工作条件

程序	温度(℃)	斜坡升温时间(s)	保持时间(s)	内气流流量(mL/min)
1	90	5	10	氩气 300
2	120	60	10	氩气 300
3	600	30	30	空气 300
4	600	1	10	氩气 300
5	1 300	20	10	氩气 300
6	2 500	0	2	停止通气
7	2 650	1	5	氩气 300

用本法测定了正常人和维持血渗析的慢性肾功能衰退患者血浆中的钴，其浓度范围分别是 0.35±0.15μg/L (n = 35)和 1.46±0.57μg/L(n = 29)。

以钯为基体改进剂比用磷酸铵为基体改进剂，可允许更高的灰化温度，同时也需要更高的原子化温度，在灰化温度 1 250～1 300℃ 保持 15～20s，得到的背景吸收较低。加入 Triton X-100 可以改善准确度和精密度，加入消泡剂可允许使用更大的进样量。

(二)石墨炉原子吸收光谱法、阴极溶出伏安法和电感耦合等离子体-质谱法测定血液中的钴[86]

采集的全血、血清和血浆样品立即进行分级，并在 −20℃ 保存。用于阴极溶出伏安法(CSV)、电感耦合等离子体-质谱法(ICP-MS)测定的血样和用于 GFAAS 测定的全血样需进行消解处理，移取 0.2mL 血样置于聚四氟乙烯消化罐中，加入 0.4mL 浓硝酸，在 160℃ 消解 3h。用于 CSV 测定的血样还要用去离子水将样品稀释 40 倍，再加入 20μL 30%的过氧化氢，然后在紫外灯下辐照 3～4h。用于 GFAAS 测定的血清和血浆样品，只需用 1%(V/V)硝酸简单稀释即可。

用石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)测定时，使用 PU 9100X 原子吸收分光光度计，光谱带宽 0.5nm，灯电流 8mA，分析线 Co 240.8nm。用 Pd 作基体改进剂，氘灯校正背景。升温程序见表 5-9-3。

测定 8μg/L 和 2.5μg/L 钴，相对标准偏差分别为 5.1% 和 7.1%(n = 6)，测定人全血、血浆和血清的检出限分别为 12.6pg、5.3pg 和 3.4pg。

阴极溶出伏安法测定钴是基于吸附在静止电极上的二苯基乙二肟在亚硝酸盐催化下与钴生成螯合物(Co-DPG)的反应。用 EG&G PAR 174A 型极谱仪记录伏安图。采用悬汞电极做工作电极，Ag-AgCl 参比电极和 Pt 丝辅助电极，在搅拌下进行预富集。用微分脉冲技术扫描，扫描速度为 20mV/s。在实验过程中，保持 [Cl^-] = 0.05mol/L，[DPG] = 5×10^{-7}mol/L，[$NaNO_2$] = 0.15mol/L，pH = 9.3～9.4，富集电压 0.75V，富集时间 30～

120s。测定全血的回收率为 103% ~ 123%。测定的相对标准偏差为 8.9%($n=6$)，检出限为 0.004μg/L($3S_D$)。测得健康人血浆、血清和全血中的钴含量分别为 1.40±0.95μg/L、1.87±1.00μg/L 和 1.10±0.26μg/L($1S_D$, $n=4$)。

ICP-MS 是测定痕量钴量有效的方法之一，检出限低、动态范围宽。动态范围对血浆、血清和全血分别为 0.7~0.26μg/L、1.02~2.31μg/L 和 0.66~1.28μg/L。ICP-MS 法测定钴时，用 Finnigan MAT SOLA 等离子体质谱仪测定，以铟(硝酸铟)为内标，测定条件见表 5-9-4。

表 5-9-3 石墨炉原子吸收光谱法测定钴的升温

步骤	阶段	温度(K)	斜坡时间 K(s)	保持时间(s)
Pd 预处理	0	360	10	10
	1	1 700	50	10
冷却	2	290	1 000	15
干燥	3	360	10	7
	4	380	3	10
灰化	5	870	50	10
	6	1 220	100	5
原子化	7	2 670	1 500①	5②
清残	8	2 600	1 000	2

①全功率加热，②停止通 Ar 保护气。

表 5-9-4 ICP-MS 法测定钴的条件

等离子体操作条件	
等离子体功率	1 500W
反射功率	<5W
氩冷却气流速	15L/min
氩辅助气流速	0.8L/min
氩试液雾化气流速	0.95L/min
数据采集	
扫描时间/峰	0.25ms
扫描次数	100 次
通道数/峰	8
检测器	光电倍增管

测定的相对标准偏差为 3.6%($n=6$)，检出限为 0.08μg/L($3S_D$)，测得健康人血浆、血清和全血中的钴含量分别为 0.83±0.52μg/L($1S_D$)、0.57±0.52μg/L($1S_D$)和 0.46±0.12μg/L($1S_D$)。

(三)阴极溶出伏安法测定血中的钴[87]

在亚硝酸盐催化剂存在下，钴与二苯基乙二肟(DPG)反应形成络合物是测定纳克级钴最灵敏的反应之一。基于这一反应建立了阴极溶出伏安法测定血中纳克级钴的方法。

移取 0.2mL 血样置于高压溶样罐的聚四氟乙烯样品杯中，加入 0.4mL 浓硝酸在 160℃ 消解 3h，用水稀释到 20mL，加入 20μL 30% 过氧化氢，用 1kW 紫外线灯辐照样品溶液，以完全破坏残留的有机物。移取 20mL 消解液置于电解池中，加入 0.05mol/L 氯化铵缓冲溶液(pH=9.3)、0.5μmol/L DPG 溶液和 0.15mol/L 亚硝酸钠溶液，往溶液中通以水饱和过的氮气 6min，形成一个新的汞滴。将电极电位调节在 -0.75V，在搅拌的条件下吸附富集 Co-DPG 络合物 30~120s。富集的钴再用微分脉冲调制负电位扫描还原溶出。阴极溶出伏安法(CSV)测定钴最合适的溶出条件是：脉冲速度 10/s，脉冲高度 25mV，扫描速度 20mV/s。用标准加入法定量，校正曲线的线性范围是 0~10 nmol/L 钴。在取 0.2mL 血样时，检出限是 40pg(0.7pmol)。吸附富集时间 120s 的条件下，灵敏度为 820nA/nmol·L^{-1}。测定 1nmol/L 钴的回收率，对标准溶液和血样分别为 100%~113% 和 90%~97%。测定血样中钴的相对标准偏差是 8.6%($n=6$)。

在测定血中<1ng/mL 钴时，要特别注意防止各种途径带来玷污。试液的 pH 对测定有影响，pH>9.6 时，钴的 CSV 信号下降且不稳定。吸附富集电位在 -0.6~-0.7V 之间，获得最高的灵敏度，在更正的电位(>-0.6V)吸附富集，在钴峰上出现一个属于 DPG 的肩峰，干扰钴峰的测量。

(四)动力学分光光度法测定尿中的钴[88]

在碱性介质中，Co(Ⅱ)催化 H_2O_2 氧化盐酸肾上腺素。Co(Ⅱ)的检出限 2×10^{-9}mol/L，测定 8.0×10^{-9}~8.0×10^{-8}mol/L 的 Co(Ⅱ)，相对标准偏差为 4%~5%。基于上述催化反应，建立了测定微量尿液中钴的方法。

移取 5mL 的尿液置于瓷坩埚中，蒸发至干，残渣在电热板上加热炭化 4h，再在马福炉中于 450℃ 加热 2h 后，升温至 600℃ 加热 6h，以保证完全消解尿样而又不损失钴。加入 2.4mL 4mol/L HCl 加热溶解坩埚中的残留物。用细孔滤纸滤去混浊物。移取 0.6mL 清净的滤液，加入 0.25mL 10% 柠檬酸溶液，0.40mL 9.85mol/L NaOH，0.10mL 无水醋酸和 0.15mL 二次蒸馏水，样品溶液的总体积保持为 1.5mL。在三支干试管中，各加入 0.15mL

上述中性溶液，分别加入 0、0.10 和 0.30mL 1×10^{-6}mol/L 的 Co(Ⅱ)标准溶液，4.05、3.95 和 3.75mL pH = 10.75 的硼酸缓冲溶液，再在各试管中加入 0.4mL 0.16mol/L H_2O_2。将各试样放置在 50℃ 恒温器上加热 15min 后，再加入 0.4mL 0.10mol/L 盐酸肾上腺素溶液，各试管中溶液的总体积保持为 5.00mL。将各试管内的混合物摇匀后，再放置在 50℃ 恒温器上加热，反应开始 3min 后，在 1cm 温控吸收池中，以二次蒸馏水为参比，在 360nm 处测定吸光度，绘制吸光度和 Co(Ⅱ)浓度的关系曲线。用 0.15mL 二次蒸馏水代替样品溶液，按上述同样方法测定空白值，绘制吸光度和 Co(Ⅱ)浓度的关系曲线。从两条校正曲线与横坐标的截距之间的距离可以求得 Co(Ⅱ)的含量。校正曲线的线性范围是 $8.0\times10^{-9}\sim8.0\times10^{-8}$mol/L 钴。方法的检出限是 2.5×10^{-9}mol/L，相对标准偏差是 4%～5%。

Mn(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)和 Cu(Ⅱ)的浓度分别大于 Co(Ⅱ)浓度 5、10 和 50 倍(摩尔比)时，加速催化反应。其它离子允许存在的量以摩尔比表示，分别为 100 倍的 Fe(Ⅲ)，Mo(Ⅵ)和草酸根；150 倍的 Fe(Ⅱ)，Cr(Ⅵ)，Cd(Ⅱ)，Pb(Ⅱ)，Zn(Ⅱ)；250 倍的 Ag(Ⅰ)；1000 倍的 Br^- 和 I^-；5 000 倍的 Ca(Ⅱ)及 10 000 倍的 Mg(Ⅱ)。磷酸根、柠檬酸根、酒石酸根、硼酸根不干扰 Co(Ⅱ)的测定。

用本法测定了 17 个尿样，测定结果与分光光度法的是一致的，相关系数 $\gamma=0.975\ 5$。

为保证结果的准确可靠，所用的玻璃仪器需用王水浸泡 12h，蒸馏水洗涤 10 次，二次蒸馏水洗涤 5 次，在 140℃ 干燥后，保存在密封的器皿中。盐酸肾上腺素溶液在 pH = 9.23～11.02 和 5～10℃ 避光保存在棕色玻璃容器中，可使用一星期。

(五)微分脉冲伏安法测定尿中的钴、镍等

尿样用 HNO_3 和 H_2SO_4 混酸消解。用微分脉冲吸附伏安法(DPAV)测定镍和钴，在电解池内加入 1mL 5mol/L 氢氧化铵-氯化铵缓冲溶液和 100μL 0.1mol/L 二甲基乙二肟(DMG)溶液，通氮除氧 2min，以悬汞电极为工作电极，Ag/AgCl 电极(饱和 KCl)为参比电极，铂丝作辅助电极进行测定。测定条件是：吸附电位 −0.8V，吸附时间 15～225s(搅拌)，静置平衡时间 15s(不搅拌)，扫描速度 4mV/s，脉冲之间持续时间 0.5s，脉冲高度 −50mV。Co 峰出现在 −1.15V，用标准加入法定量，每次加入标准溶液后通高纯氮气除氧 30s。测定牛肝中的钴，检出限是 0.01μg/g 钴[101,104]。详见第十节中的三(三)。

(六)石墨炉原子吸收法测定渗析液中的钴[89]

用一根聚四氟乙烯管沿渗析液主流路插入，摄取 20mL 样品，用水以 1 + 34(*V*/*V*)稀释样品。样品收集于聚丙烯或聚碳酸酯容器中。容器预先以未用过的渗析液清洗干净，并用 1% HCl 或 1% HNO_3 浸泡，检查浸泡液中是否有被测物自盛样容器材料中析出。取样过程要注意防止外源污染。渗析液样品如在 24～48h 内分析，需在 5℃ 保存。

在 5mL 聚乙烯试管中，移取 1mL 人体渗析液试样放入试管内，测定钴和铝时加入 1mL 0.2% $Mg(NO_3)_2$(0.01mol/L HNO_3 溶液)作基体改进剂；测定镉、铅时，加入 0.5% + 0.5% TritonX-100(0.01mol/L HNO_3 溶液)作基体改进剂，混匀后，测定铬时，直接吸取 20μL 水稀释试液注入热解石墨管内的 L'vov 平台上，最大功率升温原子化。氩气作保护气，原子化阶段停气。测定钴、铬、镉、铅、铝的条件列于表 5-9-5 中。

表 5-9-5　各元素的测定条件

元素	分析线 (nm)	干燥温度 (℃)	灰化温度 (℃)	灰化时间 (s)	原子化温度 (℃)	原子化时间 (s)
Al	309.3	160	1 500	40	2 500	5
Cd	228.8	160	700	40	1 600	3
Co	242.5	120	1 300	40	2 200	3
Cr	357.9	120	1 400	40	2 300	5
Pb	283.3	160	900	400	1 800	3

测定钴、铬、镉、铅、铝等的平均回收率为 96.9%～98.8%，相对标准偏差小于 10%，测定钴、铬、镉、铅、铝的检出限分别为：0.26μg/L、0.04μg/L、0.04μg/L、0.5μg/L 和 0.4μg/L。

(七)石墨炉原子吸收法测定脑脊液中的钴[90]

移取 200μL 脑脊液于 1mL 比色管中，加入 50μL 10% 抗坏血酸和 50μL 100μg/mL 钯溶液混合基体改进剂，

用2% HNO_3 定容至1mL。移取20μL试液于涂锆热解石墨管内，原子化条件是：先在600～800℃灰化20s，再在800～1 400℃灰化10s，原子化温度2 700℃，原子化时间10s。测定条件是：光谱通带0.2nm，灯电流10mA，测定波长240.7nm。方法的检出限为2.23ng/mL。测定5.79ng/mL的钴，相对标准偏差为6.9%（$n=10$）。600μg钠、20μg钾、10μg钙、6μg镁、3.2μg铁及磷的混合液对5ng钴的测定没有干扰。

（八）仪器中子活化分析法测定羊水和血清中的铬、铁、锌和钴[91]

在注射雷佛奴尔或黄芫花进行引产前，用75%的乙醇将聚乙烯塑料注射器消毒后，用3mL羊水反复冲洗注射器和针头后弃去，再用此注射器抽取羊水10mL，置于塑料试管内（有血者弃去），以2 500r/min的速度离心分离10min，吸取上层清液，冷冻干燥成粉末，低温保存。测定血液样品时，于手术日当天清晨，抽取空腹静脉血2～3mL置于塑料试管内，离心分离10min，吸取上层清液，冷冻保存。准确移取一定的羊水和血液样，置于塑料袋内，封口。移取一定量的、高纯的标准溶液，滴在多层滤纸上烘干，制备标准样。将试样和标准样同时送入原子能科学研究院的微型反应堆内，进行中子辐照，用Ge(Li)同轴探测器检测，S-80多道分析器、PDP-11/34A型计算机和自编的SPAN程序解析谱图和处理数据。用本法同时测定了羊水和血清中的溴、铬、铁、铷、锌、金、钴、镧、锑、钪、硒和铒。测得羊水和血清中平均铬含量分别为（2.60±1.63）μmol/L和（9.41±3.94）μmol/L，铁含量分别为（17.36±7.25）μmol/L和（60.86±15.30）μmol/L，锌含量分别为（3.77±2.08）μmol/L和（12.71±2.98）μmol/L，钴含量分别为（64.22±43.94）μmol/L和（253.50±169.00）μmol/L。

四、脏器和软组织中钴的测定

（一）分光光度法同时测定牛肝中的钴、镍和铁[92]

Co(Ⅱ)，Ni(Ⅱ)，Fe(Ⅱ)与1,5-二(二-2-吡啶基亚甲基)硫代碳酰肼（DPTH）均可生成络合物，它们的吸收光谱在390～520nm严重重叠，用多元线性回归拟合，可以不经分离直接同时测定Co(Ⅱ)，Ni(Ⅱ)，Fe(Ⅱ)。根据吸光度加和性原理，在 p 个波长测定由 m 个组分组成的混合物的总吸光度为

$$X=\sum_{i=1}^{m} S_i C_i + e$$

式中，S_i—混合物中纯组分 i 的吸收系数；C_i—混合物中纯组分 i 的浓度；e—观测值和根据模型计算值之差，称为残差。

用矩阵表示，上式可以写成

$$\boldsymbol{X}=\boldsymbol{SC}+\boldsymbol{e}$$

其解为

$$\boldsymbol{C}=(\boldsymbol{S'S})-\boldsymbol{IS'X}$$

同时测定Co(Ⅱ)，Ni(Ⅱ)和Fe(Ⅱ)，按以下步骤进行：

（1）标准溶液的制备。在几个25mL容量瓶中，分别移取不同体积的Co(Ⅱ)，Ni(Ⅱ)，Fe(Ⅱ)标准溶液，3mL 0.1%（M/V）DPTH二甲基呋喃溶液，12mL二甲基呋喃，5mL醋酸-醋酸钠缓冲溶液（pH=4.0），最后用去离子水稀释到刻度，制得含有不同Co(Ⅱ)，Ni(Ⅱ)和Fe(Ⅱ)量的混合标准溶液。充分混匀之后，放置30min。

（2）用标准光谱训练模型。用上述同样方法制备含有0.4，0.6，0.8和1.0μg/mL纯Co(Ⅱ)，Ni(Ⅱ)和Fe(Ⅱ)的标准系列，在400～510nm扫描Co-DPTH、Ni-DPTH和Fe-DPTH络合物的吸收光谱（扫描步长为2nm，积分时间是1s）。以上述相同的方法制备三个试剂空白，其吸收光谱进行5次重复测定，取其平均光谱作为DPTH的标准。将Co-DPTH，Ni-DPTH和Fe-DPTH络合物光谱差减试剂空白光谱，再分别除以Co(Ⅱ)，Ni(Ⅱ)和Fe(Ⅱ)的浓度，得到每一种络合物相应于1μg/mL的平均光谱，作为Co(Ⅱ)，Ni(Ⅱ)和Fe(Ⅱ)每一种离子络合物的标准光谱贮存在计算机中，用于预测的工作模型。

（3）校正曲线。用含有不同Co(Ⅱ)，Ni(Ⅱ)和Fe(Ⅱ)真实含量的混合标准系列，由预测的工作模型和计算机程序MULTIC获得相应的Co(Ⅱ)，Ni(Ⅱ)和Fe(Ⅱ)预测值系列，以预测值建立各元素的校正曲线。校正曲线的线性范围和相关系数对Co(Ⅱ)，Ni(Ⅱ)和Fe(Ⅱ)，分别为0.2～1.3μg/mL（$\gamma=0.983$）、0.1～1.2μg/mL（$\gamma=0.998$）和0.1～1.1μg/mL（$\gamma=0.961$）。测定Co(Ⅱ)，Ni(Ⅱ)和Fe(Ⅱ)的检出限分别为0.1，0.05和0.05μg/mL。

（4）样品分析。牛肝、鱼肝标准物质首先进行干燥。准确称取一定量（0.2～0.6g）的样品置于反应杯中，加入10mL浓硝酸，在回流的情况下加热消解样品，直到氧化亚氮烟雾消失。然后分次加入 H_2O，每次3mL，直到消解

液变为无色。消解液用 NaOH 中和，用去离子水稀释到 25mL。移取一份消解液置于 25mL 容量瓶中，加入 0.4mL 0.1%抗坏血酸溶液、3mL 0.1%(*M*/*V*)DPTH 二甲基呋喃溶液，12mL 二甲基呋喃，5mL 醋酸-醋酸钠缓冲溶液(pH=4.0)，最后用去离子水稀释到刻度，充分混匀后放置 30min。记录 Co-DPTH，Ni-DPTH 和 Fe-DPTH 络合物光谱，差减试剂空白光谱。根据预测的工作模型和校正曲线，用计算机程序 MULTIC 计算 Co(Ⅱ)，Ni(Ⅱ)和 Fe(Ⅱ)的真实含量。

Cu(Ⅱ)，Zn(Ⅱ)和 Cd(Ⅱ)与 DPTH 也形成络合物，因此，对 Co(Ⅱ)，Ni(Ⅱ)和 Fe(Ⅱ)的测定有干扰。加入 800μg/mL 硫脲，可以掩蔽 32μg/mL Ag(Ⅰ)，Hg(Ⅰ)或 Hg(Ⅱ)，Bi(Ⅲ)以及 1.6μg/mL Cu(Ⅱ)和 0.8μg/mL Cd(Ⅱ)；800μg/mL 柠檬酸可以掩蔽 32μg/mL Mn(Ⅱ)或 Pb(Ⅱ)；800μg/mL 草酸可以掩蔽 1.6μg/mL Zn(Ⅱ)；200μg/mL 氟化物可以掩蔽 32μg/mLV(Ⅴ)；200μg/mL 氟化物+2 400μg/mL 硫代硫酸盐可以掩蔽 32μg/mL Al(Ⅲ)。

(二)石墨炉原子吸收光谱法测定肝脏中的钴[93]

90 例肝脏样品取自死亡的胎儿和婴儿，将肝脏样品弄碎。称取 2g 已弄碎的肝脏样品置于试管中，在 -20℃ 冷冻保存、备用。取 1g 肝样置于高压溶样罐的盛样杯中，加入 3mL 浓硝酸和 1mL 高氯酸，在高压溶样罐中溶样 15min。将消解液蒸发至干，用 10mL 0.5(*V*/*V*)硝酸溶解残留物。

用 Varian Spectra AA40 型原子吸收分光光度计进行测定，测定条件是：光谱通带宽度 0.2nm，分析线 Co240.7nm，以峰面积方式记录吸收信号，进样量 20μL，管壁原子化，升温程序列于表 5-9-6。

表 5-9-6 管壁原子化测定人肝脏中钴的升温程序

程序	温度(℃)	时间(s)	氩气流量(L/min)
干燥	90	5.0	3.0
	120	10.0	3.0
	120	40.0	3.0
灰化	1 700	10.0	3.0
	1 700	35.0	3.0
	1 700	5.0	0.0
原子化	2 500	0.4	0.0
	2 500	2.0	0.0
除残	2 900	2.0	3.0

用标准加入法定量，钴校正曲线的线性范围是 5~40ng/mL，相对标准偏差=4.7%。检出限和测定限分别为 0.020 和 0.057ng。用牛肝标准物质 NBS SRM 1 577a 对方法进行了检验，平均回收率 99.8%。该法已应用于人肝脏中钴的测定，测定了 90 例胎儿和婴儿肝脏中钴，测得的范围值是 6~45ng/g，平均值为 18ng/g。

Campos 等用石墨炉原子吸收光谱法测定牛肝中的钴[94]。用不锈钢刀从右叶肝切取一块 3cm^3 大小的样品，放置在 10%(*V*/*V*)福尔马林溶液中。在电热板上蒸发福尔马林溶液，将肝样切成碎片，放置在烘箱中于 90℃ 干燥过夜。在研钵中粉碎，粉末样再放置在烘箱中于 100℃ 干燥。干燥好的样品保存在聚乙烯瓶中。称取 500mg 牛肝样品置于烧杯中，加入 5mL 硝酸或混酸(3 份硝酸+1 份高氯酸)，在室温下放置 3h，然后逐渐升温到 120℃，消解样品 1h，再升温到 180℃ 消解 1h，最后在 230℃ 消解 30min。用去离子水将消解液稀释到 25mL。

用 Perkin-Elmer 1100AA 型原子吸收分光光度计进行测定，测定条件见表 5-9-7。用钴标准溶液制备校正曲线，用所建立的方法分析标准物质，测定值与保证值相符。检出限为 40ng/g($3S_D$)。

表 5-9-7 测定人肝脏中钴的升温程序

程序	温度(℃)	升温时间(s)	保持时间(s)	氩气流量(L/min)
1	90	1	10	300
2	150	5	10	300
3	300	5	10	300
4	1 200	10	40	300
5	600	1	20	300
6	2 500	0	5	0
7	2 650	1	5	300
8	30	1	20	300

本文研究了基体改进剂硝酸钯、硝酸镁、硝酸钯+硝酸镁对测定的影响，发现对灰化温度没有明显的影响，反而使灵敏度变差和引起过度补偿误差，而这种过度补偿误差也不能用减去试剂空白吸光度的方法来校正。不用基体改进剂在 1 200℃ 灰化，既没有钴的挥发损失，背景吸收又低。在原子化之前，加入降温程序是为了在基线补偿过程中避免背景校正。平台原子

化与管壁原子化所得到的结果在统计上没有显著性差异。

马成林等用石墨炉原子吸收法测定猪肉、猪肝和猪肾中的Co[53]。将猪组织样品铰碎混匀,准确称取一定量样品(约1g),置于高压密封溶样罐中,加入3mL HNO_3 和1.5mL H_2O_2,在烘箱内于(135±5)℃消化2.5~3h,冷却后用去离子水将消化液定容至50mL。用石墨炉原子吸收法测定钴,测定条件是:波长240.7nm,灯电流8mA,进样量20μL,干燥温度和时间分别为70~110℃和5/45s,灰化温度和时间分别为500~900℃和10/20s,原子化温度和时间分别为2 100~2 200℃和0/10s,保护气为高纯氮气,流量为2L/min。用自吸收法(S-H法)扣除背景。

(三)全反射X射线荧光和等离子体-质谱法测定贻贝和菠菜中的钴等

Günther等用该法测定了贻贝和菠菜中的钴等[55]。在加压消化罐内,用浓硝酸消解样品。用全反射X射线荧光法测定时,在石英玻璃载片上制样,以镓为内标,用EXTRA Ⅱ型全反射X射线荧光仪分析。用等离子体-质谱法测定时,在试液中加入二次蒸馏水和铑标准溶液后,用ELAN 500型等离子体质谱仪测定。详细测定条件参见第七节中的四(三)。全反射X射线荧光法可以不考虑基体效应,不要特殊的校正样品,制样简单,一个样品可多次重复测定,更适合于快速多元素同时测定。等离子体质谱法可以分析同位素。

(四)中子活化法测定体内器官和人发中的钴、铬、锰、铜、铁、锌等[95]

由死亡后48h内的尸体采取发样和肝、肾和肺样。按IAEA规定的方法制备样品,肝样取自肝的上半部位,肾样取自左半肾的皮质,肺样取自右下半部位,用钛刀将样品切成1~2cm^3小块,用液氮冷冻发脆法使样品均匀化,于-40℃以下冷冻干燥48h,用玛瑙研钵磨细后,保存在干燥器内备用。发样取自后枕部离发根5cm处,剪成2mm长,按IAEA推荐的方法,用一次丙酮、三次去离子水、再一次丙酮洗净,在室温下干燥过夜。用上述冷冻发脆法使样品粉碎均匀化。准确称取100mg干燥粉末样,密封于12×12mm双层聚乙烯样品袋内作为短时间辐照样品,长时间辐照样品用纯铝箔包裹。

短辐照的中子通量为$5\times10^{11}n/cm^2\cdot s$,辐照时间8min,冷却时间60s,测量时间400s;长辐照的中子通量为$1\times10^{13}n/cm^2\cdot s$,辐照时间44h,冷却时间2~3星期,辐照时,样品冷却水温需保持在45℃以下。放射性用Ge(Li)探测器连接CANBERRA S-80多道分析器测量,短辐照样品测量时间400s,长辐照样品测量时间3 600s。采用活化分析专用SPAN程序由PDP-11/34计算机处理数据,计算样品中各元素的峰面积和含量。短辐照测定核素^{82}Br, ^{38}Cl, ^{56}Mn, ^{27}Mg, ^{24}Na, ^{66}Cu, ^{37}S, ^{49}Ca,长辐照测定长寿命核素^{60}Co, ^{51}Cr, ^{59}Fe, ^{86}Rb, ^{65}Zn。用居里公式计算出各元素在置信度为95%时的探测限分别是:溴3.9×10^{-7}g、氯1.5×10^{-5}g、锰1.1×10^{-7}g、镁1.0×10^{-5}g、钠1.4×10^{-5}g、铜1.2×10^{-6}g、硫2.5×10^{-4}g、钙1.4×10^{-5}g、钴2.0×10^{-9}g、铬3.6×10^{-7}g、铁1.7×10^{-6}g、铷1.1×10^{-6}g、锌1.9g×10^{-7}g。

五、钙化组织中钴的测定

(一)电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定骨中的钴等

Himansu等用浓硝酸消解骨样,ICP-AES法测定骨中的钴等15个元素[81],测定条件是:功率0.70kW,冷却气流量16L/min,不通辅助气,气溶胶载气流量0.8L/min,雾化器反压23~26psig,观测高度13.5~18.5mm。详见第八节中的五(二)。

(二)石墨炉原子吸收光谱法测定骨骼中的钴等

Minoia等在微波炉中用浓硝酸消解样品,以0.2% $Mg(NO_3)_2$为基体改进剂,在L'vov平台上原子化,用PE-5000塞曼石墨炉原子吸收分光光度计测定了骨骼中的钴等[22],详细的测定条件请参见第四节中的五(二)。方法的检出限为0.008μg/g,回收率为95.0%,相对标准偏差为4.8%。

六、其它样品中钴的测定

(一)电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定水生苔藓中的钴[96]

称取0.05g样品置于反应瓶中,加入15mL硝酸,在回流条件下加热消解试样,直到氮氧化物黄烟消失。然后加入3mL过氧化氢,在电热板上加热驱除硝酸,并蒸发到较小体积,用氢氧化钠溶液中和试液。将试液转入到250mL容量瓶中,加入高氯酸钠调节离子强度到0.1,加入5mL氨三乙酸-HCl缓冲溶液(100mL体积中含25mL0.2mol/L氨三乙酸和2.5mL 0.2mol/L盐酸)调节pH=3.6,最后稀释到刻度。用MIBK以相比30:1(水:有机相)萃取1,5-二(二-2-吡啶基)硫代碳酸酰肼(1,5-bis(di-2-pyridylemthylene)thiocarbonohydrazide, DPTH)与

Co^{2+}形成的 1:2 螯合物，萃取时间 4min，萃取时保持 Co^{2+} :DPTH = 1:250(摩尔比)，一级萃取的萃取率可达到 99%～100%。

用由 IBM XT-286 控制的 Perkin-Elmer 40 顺序等离子体发射光谱仪测定萃取物中的钴，采用标准炬管，同心玻璃雾化器，由蠕动泵控制进样速度为 1mL/min。测定条件是：测定波长 Co 237.862nm，射频发生器的频率为 40MHz，入射功率 1.1kW，光电倍增管电压 600V，等离子体气流速 12L/min，辅助气流速 0.6L/min，试样气溶胶载气流速 0.4L/min，观测高度 15mm，积分时间 100s，读数延迟 20s。用水生苔藓标准物质对方法进行了检验，测定值与保证值符合得很好。方法的检出限为 0.9ng/mL($2S_D$)。钴在水相的浓度 2.1～2 000ng/mL 范围内，校正曲线具有线性关系。测定 30ng/mL 钴，相对标准偏差为 3.5%。在生物材料中，通常所存在的元素不干扰用电感耦合等离合体-原子发射光谱法测定钴。本法也可用于其它生物材料中钴的测定。为了获得可靠的结果，所用的玻璃器皿要在 10%硝酸中浸泡 24h，用去离子水洗净后再用。

第十节　痕量镍的测定

一、引　　言

镍的价电子层是 $3d^84s^2$。在第一过渡系元素中，自左向右高价态越来越不稳定，到镍只有 Ni(Ⅱ)是稳定的，因此，镍主要呈现 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 氧化态，但 Ni^{3+} 氧化态化合物比较少见，在某些配位化合物中也呈现低氧化态 +1,0。镍是很好的配位化合物形成体，常与多价配位体形成螯合物。在人体中与生化反应有关的多是 Ni(Ⅱ)。镍在人体内各部位的含量范围见表 5-10-1。

表 5-10-1　镍在人体内各部位的含量范围

物质	全血	血清	尿	唾液	骨①	牙①	指甲①
含量(mg/L)	0.004 8～0.324	0.002 6～0.31	0.0023～0.085		0.14～110	5～30	1.5～11.9
物质	心脏	肺	肝	脾	肾	脑	皮肤
含量(μg/g)	0.006～13	0.008 6～24	0.009～5	0.23～5	0.16～12	0.16～5	47

①单位为 μg/g。

二、人发中镍的测定

(一)分光光度法测定人发中的镍[97]

在 pH=9～9.5，Ni^{2+} 与结晶紫及亚硝基 R 盐形成 1:2:1 的紫色络合物，$\varepsilon_{635nm}=2.29\times10^5$L/mol·cm，基于这一反应建立了测定人发中镍的方法。

在离枕头皮 0.5～0.8cm 剪取发样，用蒸馏水清洗 3 次，在乙醇中浸泡 1h，再用 1%的小鸭牌洗涤剂洗涤 3min，蒸馏水多次冲洗，除去发样的外源污染。在 120℃烘 90min。称取烘干后发样 0.1g 置于 15mL 石英坩埚中，加入 0.5mL 硝酸，盖上坩埚盖，放置过夜。再在电热板上于 80℃保温一定的时间，直至无黄烟放出，放置冷却后，沿坩埚内壁加入 1mL 高氯酸，盖上坩埚盖，在 130℃加热，直至溶液变得无色透明。取下坩埚盖，蒸干高氯酸，用去离子水定容为 25mL。在 25mL 容量瓶中，加入 2.0mL 0.75mol/L 氨水，0.50mL 1×10^{-3}mol/L 亚硝基 R 盐溶液，1.4mL2.45×10×$^{-3}$mol/L 结晶紫溶液，用去离子水定容，放置 8～25min 待显色达到稳定后，移取试液于吸收池中，以水为参比，在 635nm 测定吸光度。以相对标准偏差为 10%作为判别标准，300μg 的 Fe^{3+}，PO_4^{3-}；80μg 的 Ca^{2+}，Mg^{2+}，Zn^{2+}；50μg 的 Pb^{2+}，Al^{3+}，Cr^{3+}；25μg 的 Hg^{2+}，Sn(Ⅳ)；15μg 的 Mn^{2+}，Cu^{2+}，V(Ⅲ)，V(Ⅴ)，Bi^{3+}，Sr^{2+}，La^{3+}，Mo(Ⅵ)，As(Ⅴ)，Si(Ⅳ)；10μg 的 Co^{2+}，Ti(Ⅳ)，UO_2^{2+}；10mg 的 Cl^-，Br^-，I^-，Ac^-，NO_3^-，SO_4^{2-}，CO_3^{2-} 不干扰镍的测定。镍在 0～0.12mg/L 浓度范围内，校正曲线具有良好的线性关系，回收率为 95%。

(二)化学发光法测定人发中的镍和钴

方国桢等化学发光法测定了人发中的镍和钴[82]。在高压溶样罐内，加入浓硝酸和过氧化氢密闭消解发样。

在茜素紫、溴化十六烷基三甲胺和KOH体系中，测得镍和钴的总发光强度，求得镍和钴的总量，加入三乙醇胺掩蔽钴，测定镍含量，再用差减法计算出钴含量。测定镍和钴的相对标准偏差分别为8.1%和3.6%。详见第九节中的二(一)。

(三)火焰原子吸收光谱法测定人发中的镍[98]

由发根部剪下2cm长的头发，用中性洗发液浸泡洗涤，并不时地搅拌，用水冲洗至无泡沫，再用去离子水洗涤数次，在烘箱内于110℃干燥90min。用剪刀将头发剪成2～3mm长，混匀。准确称取发样2.000g置于100mL烧杯中，加入10mL浓硝酸，盖上表面皿，在通风柜内放置过夜，然后加热消解发样，至溶解液呈清亮，放置冷却后，逐滴加入4mL 30%的过氧化氢，小心加热完全分解有机物和氮氧化物。转移到10mL容量瓶中，用去离子水定容。在Z-8000塞曼原子吸收光谱仪上用火焰原子吸收法测定Ni 232.0nm的吸光度。测定条件是：光谱通带宽度0.2nm，灯电流15mA，空气压力1.6kg/cm^2，乙炔压力0.25kg/cm^2，燃烧器高度10mm。镍浓度在0.20～3.00μg/mL范围内，与吸光度之间有良好的线性关系。回收率为98%～105%，测定的相对标准偏差为2.1%(n=7)。发样中共存的铁、铜、锌、锰、钙、镁、铅、铬和锶等均不干扰镍的测定。

三、体液中镍的测定

(一)火焰原子吸收光谱法测定人尿中的镍[99]

尿样可采用干法和湿法灰化，或者用光分解法处理。用前一种方法处理尿样时，采集的尿样置于聚苯乙烯容器中，放在冰箱内于4℃下保存。移取100mL尿样，加入5mL 15.8mol/L浓硝酸或35%过氧化氢，在电热板上仔细小心地蒸发至干。用2mL 15.8mol/L浓硝酸溶解残渣，再转移到瓷皿中在马福炉内于400℃灰化2h，然后用2mL 15.8mol/L浓硝酸溶解灰化后的残留物，将最后试液的体积调节为3mL。当用光分解法处理尿样时，移取500mL尿样置于光氧化反应器的反应皿中，用100W功率的汞灯在电流55mA的条件下辐照24h，并用电磁搅拌器不断地搅拌尿液。用循环水保持温度恒定。残留物用2mL 15.8mol/L浓硝酸溶解，调节试液体积到3mL。

需要进行预富集时，移取300mL尿液，加入4mL 2%吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDC)乙醇溶液，调节溶液的pH=6.3，加入200mg活性炭。将混合物搅拌1h，过滤。在活性炭上加入2mL 15.8mol/L浓硝酸，在105℃蒸发滤液至干。用2mL 15.8mol/L浓硝酸溶解残留物，以3000r/min的速度离心分离，移取清液进行测定。用微量注射器将试液注入到用毛细管与雾化器相连的聚四氟乙烯小漏斗中，用火焰原子吸收光谱测定。测定条件列于表5-10-2。

表5-10-2　火焰原子吸收光谱测定镍的条件

测定波长	232nm	试液进样量	0.1L/min
狭缝宽度	0.5nm	进样体积	100μL
灯电流	10mA	火焰高度	12mm
空气流量	4.0L/min	测定时间	4s
乙炔流量	0.5L/min	信号测量方式	峰面积

镍浓度在2.4～80μg/L范围内，校正曲线具有线性关系。测定20μg/L镍，RSD=3%(n=9)。使用300mL尿样，检出限为2.4μg/L。回收率93%～94%。Na(1 000～9 500)，K(100～1 000)，Mg(10～200)，Ca(10～100)μg/L不干扰尿液中镍的测定。

(二)全反射X射线荧光法测定血中的镍[100]

Prange等用微波炉消化样品，TRXF同时测定了全血和血清中Ni, Mn, Cr, Fe, Cu, Zn, Se, Rb, Pb, K, Ca, P, S等。取血样1mL(为防止血凝，可在血样中加入肝素或EDTA)，加入亚沸蒸馏过的硝酸4～5g，在PTFE加压溶样罐中于165℃加热溶样3h。或者，用微波炉溶样，加入亚沸蒸馏过的硝酸8～10g，先在90%的功率下溶样15min，再在70%的功率下溶样20min。溶样完了和样品冷却之后，加入内标镓，控制镓在最后样品溶液中的浓度为20μg/mL。若被测元素含量过低，可先进行富集。将消化后的溶液稀释到100mL，调节pH=5，加入1mL 4%二苯甲酰二硫代氨基甲酸盐(DBDTC)的甲醇溶液，混匀之后，用抽吸法在10min内将试液通过反向柱(chromosorb AW/DMCs)，抽干柱中的溶液，用2～3mL $CHCl_3$洗脱吸附在柱子上的金属离子的DBDTC化合物。

取10μL制备好的样品溶液置于样品架上，蒸干，在TRXF仪上测定500～1 000s。用多道谱仪处理数据后，计算出各被测元素的含量。对重金属的检出限为0.02～0.08μg/mL，分离基体后测定镍、锰、铅的检出限可降低到0.002μg/mL。测定的相对标准偏差2%～10%。用NBS标准物质质控，准确度为2%～15%。

(三)微分脉冲伏安法测定尿中的镍、钴、铜、锌等[101]

移取 5mL 尿样置于锥形瓶中，加入 5mL 65% HNO_3 和 1mL 98% H_2SO_4，在锥形瓶口插入一个分液漏斗，将样品放置在 PC-351 型电热板上，在约 290℃ 消解，至刚释放 NO_2，再分两次每次各加入 5mL 65% NHO_3，继续消解，每次补加 HNO_3 之前冷却锥形瓶 2min。最后要让 NO_2 黄烟完全排尽，将锥形瓶冷却 2min 后，用少量水洗涤分流漏斗，洗涤液并入锥形瓶内。加入 3mL 1∶1(37%)盐酸，放上分液漏斗，在约 210℃ 至少加热 30min，使硒转化为 Se(Ⅳ)。将消解液冷却到室温，再次用少量水洗涤分液漏斗，洗涤液并入锥形瓶内。移去分液漏斗，将消解液转入 25mL 容量瓶中，用蒸馏水定容。消解其它生物样品的方法与消解尿样基本相同，只是称样量为 0.3g，每次硝酸用量为 10mL，操作步骤同消解尿样。

移取 5mL 消解液，置于极谱电解池内，用同一份试液可顺序同时测定硒、镉、铅、铜、锌、镍、钴和砷等 8 个元素。首先用微分脉冲阴极溶出伏安法(DPCSV)测定硒，通氮除氧 15min，并在整个测定过程中在试液之上维持有氮气流通过。工作电极是悬汞电极，表面积为 $0.015cm^2$，参比电极是 Ag/AgCl 电极(饱和 KCl)，铂丝作辅助电极。测定条件是：富集电位 −0.35V，富集 15～165s(搅拌)，静置平衡时间 15s(不搅拌)，扫描速度 −2mV/s，脉冲之间持续时间 1s，脉冲高度 −50mV。溶出电位在～0.5V，用标准曲线法定量，线性范围为 0～100ng/mL。检出限为 0.25ng/mL，全程加标回收率为 97%～101%，测定 1ng/mL Se(Ⅳ)，相对标准偏差为 1.4%($n=10$)[102]。

接着用微分脉冲伏安法(DPP)或微分脉冲阳极溶出伏安法(DPASV)同时测定镉、铅、铜。工作电极是悬汞电极，参比电极是 Ag/AgCl 电极(饱和 KCl)，铂丝作辅助电极。若镉的浓度过低，需单独进行测定，先在电位 −0.8V 富集 20～30min 后再测定。根据镉、铅、铜的浓度比，有可能同时测定三元素，或至少可同时测定其中两元素，另一元素单独测定。用 DPASV 测定锌不能在高酸度下进行，需用氢氧化铵-氯化铵缓冲溶液调节试液 pH≥2，通氮除氧 2min，阴极富集电位 −1.2V(vs. Ag/AgCl，饱和 KCl)，锌浓度高时，用 DPP 测定，初始电位 −0.85V (vs. Ag/AgCl，饱和 KCl)，其它测定条件同测定镉、铅、铜，用标准加入法定量。测定镉、铅的条件是：富集电压 −0.90V(vs. Ag/AgCl)，富集时间 165s(搅拌)，静置平衡时间 15s(不搅拌)，扫描步长 4mV，扫描速度 +4mV/s，脉冲之间持续时间 1s，脉冲高度 +50mV，用标准加入法定量，每次加入标准溶液时通氮除氧 30s[103]。

用微分脉冲吸附伏安法(DPAV)测定镍和钴，要除去电解池底的汞，往电解池内加入 1mL 5mol/L 氢氧化铵-氯化铵缓冲溶液和 100μL 0.1mol/L 二甲基乙二肟(DMG)溶液，通氮除氧 2min，工作电极是悬汞电极，参比电极是 Ag/AgCl 电极(饱和 KCl)，铂丝作辅助电极。测定条件是：吸附电位 −0.8V，吸附时间 15～225s(搅拌)，静置平衡时间 15s(不搅拌)，扫描速度 −4mV/s，脉冲之间持续时间 0.5s，脉冲高度 −50mV。Co 和 Ni 的峰分别出现在 −1.15V 和 −1.03V，用标准加入法定量，每次加入标准溶液后通高纯氮气除氧 30s。测定牛肝中的 Co 和 Ni，方法的检出限分别是 0.01μg/g 钴和 0.02μg/g 镍[104]。

最后用微分脉冲阴极溶出伏安法(DPCSV)测定砷。砷不溶于汞，不能直接用悬汞或滴汞电极进行伏安测定，然而砷与铜共沉积和形成能溶于汞的化合物 Cu_3As_2，在酸性介质阴极溶出过程中，Cu_3As_2 在 −0.46V 还原为 As，在 −0.72V 还原生成 AsH_3，在 −0.60V 获得最大的溶出峰电流。As(Ⅴ)与 Cu(Ⅱ)不能给出还原峰，必须将 As(Ⅴ)预还原为 As(Ⅲ)。移取 10mL 消解液置于 50mL 烧杯中，加入 3.15mL 浓盐酸和 1mL 48% 氢溴酸，在蒸汽浴上于 95～100℃ 加热 45min，冷却到室温，定量转移到 25mL 容量瓶中，用 0.25%(W/V)盐酸肼溶液定容。测定条件是：溶液酸度 0.75mol/L HCl，Cu(Ⅱ)浓度 5μg/mL，起始电压 −0.60V，终止电压 0.87V，通氮除氧 240s，滴汞时间 0.5s，富集时间 120s，扫描步长 4mV，扫描速度 −8mV/s，脉冲高度 0.075V。用标准加入法定量，测定 10ng/mL 砷的相对标准偏差 RSD=6.4%($n=10$)，方法的检出限是 1ng/mL[105]。

用 IAEA 动物组织、NBS 牛肝和果树叶、尿Ⅱ等标准物质对方法进行了检验，精密度和准确度都是很好的，回收率为 98%～101%。

所有的玻璃器皿和聚乙烯瓶在使用前均需在 2mol/L HNO_3 浸泡至少 7 日，用蒸馏去离子水洗 3 次，再浸泡在 0.1mol/L HCl 内，最后用蒸馏去离子水洗净。使用高纯试剂以降低空白值是很重要的。影响顺序同时测定镍等 8 个元素的主要因素是样品消解方法，所选用的样品消解方法必须同时对所有元素都适用，干法消解样品是不合适的，高的消解温度会造成砷和硒的挥发损失。用湿法消解样品也需小心，在本法中采取多次加入硝酸消解的方法，以保证样品的完全消解。

(四)同位素稀释-质谱法测定人尿中的镍、铜和铅[106]

同位素稀释法(ID-MS)灵敏度高、准确度好、无需进行严格的定量分离，是测定痕量元素的最有效的方法之

赵墨田等以磷酸和硅胶为增强剂用同位素稀释法测定人尿中的镍、铜和铅[5]。后来又测定了贻贝中的镍、铜和铅。

以天然丰度的镍、铜和铅标准溶液标定过其浓度的浓缩同位素^{62}Ni，^{65}Cu和^{207}Pb溶液为稀释剂，根据混合样品中所加入的稀释剂的量和质谱法测得的被测样品、稀释剂和混合样品的同位素的丰度比值，按下式计算被测元素的含量X_k(g)，

$$X_k = \frac{T_{ik} - M_{ik}}{M_{ik} - S_{ik}} \cdot \frac{\Sigma S_{ik} \cdot M_i}{\Sigma T_{ik} \cdot M_i} \cdot y$$

式中，S_{ik}—被测样品同位素i与k的丰度比；T_{ik}—稀释剂同位素i与k的丰度比；M_{ik}—混合样品同位素i与k的丰度比；M_i—同位素i的原子量；y—加入稀释剂的量(g)。

将人尿样品用石英亚沸蒸馏水大量稀释，摇匀后取样。将试液通过内径为4mm、长为100mm填有SL-451(A)树脂的石英玻璃离子交换柱，用pH=3.8～5.4的0.2mol/L和1.0mol/L HNO_3各20mL分两次淋洗，除去试液中的碱金属和碱土金属，然后用0.2mol/L HNO_3解吸镍、铜和铅。解吸液收集在2mL石英烧杯中，加入0.5～1.0mL H_2O_2，摇匀后在红外灯下蒸干溶液，再用亚沸蒸馏水将残渣转移到1mL石英烧杯中，蒸干。加入一定量的稀释剂，制成混合样品，制样时应遵守混合比公式$M_{ik} = \sqrt{S_{ik} \cdot T_{ik}}$。加入少量的亚沸蒸馏水，使样品混合均匀，再在红外灯下蒸干。加入一定浓度的磷酸溶解样品，再加入硅胶，然后将试液滴在经30min真空除气处理的8mm×0.7mm×0.04mm铼带上，加热烘烤，烤干后再提高电流进行红化，待铼带瞬间变为深红色时，样品牢固地固定在铼带上。测定在Finnigan MAT 261热表面电离离子源质谱计上进行，离子源高压为10kV，单带电离装置作镍、铜和铅同位素丰度比测定。当离子源真空度升到10^{-10}Pa时，开始加热铼带约30min时，铼带电流达到额定值。当出现被测元素的离子时，分别以每个元素的最大丰度的同位峰为引导信号，调节离子源参数使离子束达到最大值，约10^{-12}～10^{-11}A。由计算机程序自动执行铼带的升温、降温与获取数据。

用同位素稀释质谱法测得冻干人尿样品中的镍、铜和铅的含量(质量分数w)分别为$(0.309 \pm 0.004) \times 10^{-6}$，$(0.422 \pm 0.012) \times 10^{-6}$，$(0.000 \pm 0.004) \times 10^{-6}$，其相对不确定度均小于2.9%。

四、脏器和软组织中镍的测定

(一)电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定生物样品中的镍[108]

先用正丁醇萃取镍与1,5-二(二-2-吡啶基亚甲基)硫代碳酰肼(DPTH)螯合物，再用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定生物样品中的镍。

准确称取200mg的生物样品置于PTFE杯中，加入4mL浓硝酸，放置30min后，加入2mL 12mol/L盐酸，将溶样罐密封，放于微波炉中，同时放入一个盛有10mL水的烧杯，以保护磁控管(因为大部分功率反射回磁控管，试样量少时可能损坏磁控管)。对于NRCC CRM RORM-1鲨鱼肉、NRCC CRM DOLT-1鲨鱼肝、NRCC CRM TORT-1虾肝腺、NIST SRM 186猪肾和NIST SRM 184牛肉等生物标准物质样品，微波炉合适的工作条件是先在360W加热4min，再在180W加热10min。样品消解后，将溶液蒸发至约0.5mL，用1mol/L NaOH调节消解液的pH=3.6，加入10mL氨基乙酸－HCl缓冲溶液(pH=3.6)和2mL 1mol/L高氯酸溶液，用去离子水将消解液调节到250mL体积，移取125mL试液进行测定。若测定人尿中的镍，用浓硝酸酸化尿样到1%(V/V)，移取100～150mL酸化尿样，置于250mL分液漏斗中，加入15mL 0.05%DPTH正丁醇溶液，在振荡机上剧烈振荡5min，分相以后，收集有机相。用蠕动泵将有机相泵入等离子体中，用ICP-AES测定镍的浓度。最佳的测定条件是：分析线用Ni 341.476nm，可以获得最高的信噪比；等离子体氩冷却气流量是12L/min，辅助气流量是0.5L/min，炬管高度位置是1(相对任意标度)，光电倍增管高压是750V，积分时间是100ms，读数延迟时间是15s，光谱范围是1.00nm。

在水相与有机相的相比为8:1时，方法的检出限是0.2ng/mL(水相)，测定限是1.7ng/mL(水相)。测定2.5ng/mL和25ng/mL镍的相对标准偏差分别是3.4%和1.8%。

测定水相中10ng/mL镍，水相中4 000倍量(m/m)的碱金属离子，碱土金属离子，Cr(Ⅲ)，Al(Ⅲ)，F^-，Cl^-，Br^-，磷酸根，硝酸根，硫酸根，硫氰酸根和硫脲；3 000倍量的草酸根，抗坏血根；2000倍量的Mo(Ⅵ)，V(Ⅴ)，Se(Ⅳ)，As(Ⅲ)，Bi(Ⅲ)，Pb(Ⅱ)，Mn(Ⅱ)；1 500倍量的Hg(Ⅱ)，Cu(Ⅱ)，Sb(Ⅲ)，Ag(Ⅰ)；1 000倍量的Fe(11)，Fe(Ⅲ)和200倍量的Zn(Ⅱ)不干扰10ng/mL Ni(Ⅱ)的测定。

(二)石墨炉原子吸收光谱测定肺癌组织中的镍[109]

将肺组织样品放在烘箱内于(85±5)℃干燥8h,将干燥后的样品在玛瑙研钵内研磨成粉末状,置于干净的塑料瓶内备用。取0.5g肺样置于带塞的锥形瓶中,加入10mL(10:1)硝酸-高氯酸,放置过夜。然后在电热器上小心加热至溶液呈无色或淡黄色,待冒浓白烟剧烈作用停止后,取下冷却。用20mL水冲洗瓶壁,继续加热直至冒白烟和析出白色物。根据各元素含量用稀酸稀释至一定体积,供测定之用。空白和质控样按同样操作制备。分别用石墨炉原子吸收光谱测定镍、铅、镉、锰、铍,用火焰原子吸收光谱法测定铜、铁、锌,用氢化物发生法测定砷、石墨炉原子吸收光谱法测定镍、铅、镉、锰、铍的条件见表表5-10-3,火焰原子吸收光谱法测定铜、铁、锌的条件见5-10-4。

表5-10-3 石墨炉原子吸收光谱测定Ni、Pb、Cd、Mn、Be的条件

波长(nm)	灯电流(mA)	干燥阶段		灰化阶段		原子化阶段		检出限(ng/mL)
		温度(℃)	时间(s)①	温度(℃)	时间(s)①	温度(℃)	时间(s)①	
Pb 288.3	8	100	10	450	5/10	2 100	2/4	8
Cd 228.8	4	100	10	350	5/10	1 900	2/4	1
Mn 279.5	20	100	10	1000	5/10	2 600	2/4	3
Ni 232.0	7	100	10	500	5/10	2 600	2/4	14
Be 234.9	9	100	10	900	5/10	2 700	2/4	0.2

①时间(s),/上面的数字指升温时间,/下面的时间指保持时间。

表5-10-4 火焰原子吸收光谱测定Cu、Fe、Zn的条件

波长(nm)	灯电流(mA)	燃烧器高度(mm)	乙炔流量(L/min)	空气流量(L/min)	检出限(ng/mL)
Cu 324.7	3	10	1.0	6.5	30
Fe 248.3	3	6	1.0	6.5	35
Zn 213.9	3	10	1.0	6.5	33

用标准物质对Cu, Zn, Fe, Pb, Cd, Mn, Ni, Be等元素进行质控,相对标准偏差分别为6.3, 4.9, 6.3, 11.4, 9.8, 10.8,8.5, 5.7(%)。用本法测定了93个肺组织样品,获得了成人正常肺组织中微量元素的含量值。

许亚辉等用原子吸收光谱法测定了70例喉癌病人喉鳞状细胞癌组织、头发和血样中的Ni, Zn, Cu, Fe, Cr, Mn, Cd和Mg,并和正常人做了对比[110]。癌组织样品取自手术后切除的喉鳞状细胞癌组织,对照组样品取自死刑犯人的正常喉内软组织。发样采自受检者枕部靠近头皮处的头发,血样采自受检者清晨空腹血,放在盛有0.2mL肝素的玻璃管中,摇匀后冰冻储存,对照组为与患者共同生活的家属。样品用湿法消解。用火焰原子吸收光谱法测定消解液中的Zn, Cu, Fe和Mg,用石墨炉原子吸收光谱法测定Mn, Ni, Cr和Cd。实验结果表明,喉癌患者体内Ni, Cd, Cr含量明显地升高,可能是喉癌发病的诱发因素,Mn含量增高对喉癌发生亦起一定的作用,血镁降低和癌组织中镁含量升高可能是因为肿瘤生长需要,而使镁在癌组织内聚集。

(三)质子激发X射线荧光法测定子宫肌瘤中的镍、锰、铁、锌和铜等[111]

从同一子宫肌瘤患者身上采集子宫肌瘤、邻近肌瘤的组织和正常组织三种类型的样品,分别进行除水和除油,将厚度约为3mm的干燥样品嵌入石腊中,用切片机切成厚4.0μm的薄片。用甲苯除去石腊,再用浓度逐渐降低的乙醇溶液及蒸馏水洗涤之后,置于mylar膜上,放入炉中于约37℃干燥。在干膜上(面积约100mm^2)滴加0.1mL硝酸钇溶液(含1μg钇)。再放入同一炉中,蒸发除尽硝酸钇溶液中的水分。最后将样品固定,并用1.5μm厚的mylar膜盖起来。用2.0MeV质子束轰击样品,束强维持在50~80nA,收集的总电荷限制在1 000μC。产生的X射线穿过15μm厚的mylar膜真空室窗口和25mm空气路程后,被与质子束垂直放置的高质量的锗探测器(HPGe)所探测。探测器的面积25mm^2,分辨率在^{55}Fe 5.9keV为169eV。由探测器产生的信号经过前置放大器放大后送到多通道分析器,经分析处理后得到被测元素减去了背景后的特征X射线的面积计数Y。样品中被测元素的浓度按下式计算:

$$W_Z = \frac{M_Z \sigma_R^X \varepsilon_R Y_Z}{M_R \sigma_Z^X \varepsilon_Z Y_R} W_R$$

式中，W—元素的重量；M—元素的原子量；σ^X—产生特征 X 射线的截面；ε—锗探测器的探测效率；Y—元素特征 X 射线峰的面积计数。

各符号的下标 Z 和 R 分别指原子序数为 Z 的被测元素和加入到样品中的参比元素钇。

已用所建立的分析方法测定了 8 例子宫肌瘤患者的子宫肌瘤和邻近肌瘤正常组织样品中镍、锰、铁、锌、铜、砷、溴、锶和锑等痕量元素的浓度。发现除元素锑外，所测其它元素在肿瘤组织中的浓度均比在正常组织中的浓度要低。因为锑是人体非必需元素，它通常存在于肺脏和淋巴腺中，在子宫肌瘤中锑浓度过高，有可能是由于子宫肌瘤患者所吃食物或所服药物污染的结果。

Hall 等用 1～5MeV 质子束激发样品同时产生 X 射线荧光（PIXE）和 γ 射线荧光（PIGE），测定了生物样品中的铬、铁、镍、铜等[165]。PIXE 的优点是能同时测定从 Na($Z=11$)到 U($Z=92$)的各种元素，所需样品量和制备样品工作量很少，无试剂空白，但不能测定原子序数 $Z<11$ 的轻元素和分析不同的同位素。而 PIGE 能分析原子序数 $Z<11$ 的轻元素和同位素，将生物样品放置在液氮内冷冻干燥，研磨为很细的均匀粉末，搀入内标钇的乙醇溶液，压成直径为 14mm 的片，将片状样品粘在聚丙烯膜，膜再固定在塑料载片上。在一大气压氦气中，受质子束辐照激发，同时产生 X 射线发射和 γ 射线发射。X 射线由 PGT Si(Li)探测器检测，γ 射线由高纯 PGT Ge 探测器检测。经放大后的 γ 射线和 X 射线信号分别送到 2048 和 4096 通道分析器，由计算机解谱和计算。分析工作严格按照美国化学会环境化学数据采集和评价规范进行。测定的相对标准偏差≤7%。所建立的分析方法已用于产妇初乳、精子、卵胞液、胎儿组织、牙、骨、树年轮和苔藓中从锂到铀的多种元素的测定。详见第十二节中的三（九）。

（四）同步辐射单色光全反射 X 射线荧光法测定猪肝中的镍[112]

准确称取 0.5000～1.000g 粉末状猪肝标样 GBW8608，用硝酸和高氯酸消解样品，制成一定体积试样溶液。用微量移液器移取 10μL 试液，滴于预先用 1mol/L HNO_3、洗涤液和乙醇洗涤过的、直径为 30mm 厚为 2mm 的石英或硅片光面的中心，在红外灯下烘干，得到的试样斑点的直径约为 4.5mm。将制备好的试样放置在可四维移动的样品台上，用计算机控制样品台在各方向的移动。实验在北京正负电子对撞机的 4W1B 束线上进行，采用双晶单色器 Si(111)，贮存环的电子流强度为 25～45mA，单色光的能量为 10.1keV（高于 Zn 的 K 吸收边能量）。光束尺寸控制为水平 150μm、垂直 1.5mm 的线束斑。同步辐射照射样品产生的 X 射线荧光由与同步辐射垂直放置的 Si(Li)半导体探测器接收，探头窗口距试样 5mm，探测的计数时间为 500～600s。各元素的 K_α 净峰及相应本底的面积由 AXIL 程序解谱。单色光扫描全部样斑，获得一个 X 射线荧光谱。用此法测定了猪肝标样和桃叶标样中镍、铜、锌。按下列公式计算检出限 D_L

$$D_L = 3C_i\frac{\sqrt{N_b}}{N_{net}}$$

式中，C_i—试样中被测元素的浓度；N_b—本底；N_{net}—该元素的 K_α 净峰面积。

算得镍、铜、锌的检出限分别为 2.67，2.03 和 0.68ng/g。采用全反射 X 射线荧光技术降低了本底，是提高检测灵敏度的有效手段。为了避免实验条件的不完全一致所带来的影响，可采用内标法，通过在试样中加入适当的内标元素，并以它的荧光强度来校正被测元素的荧光强度。

（五）电感耦合等离子体-质谱法测定动物组织中的镍等

电感耦合等离子质谱法（ICP-MS）对周期表中的多数元素有很低的检出限，校正曲线动态范围广，进样效率高；缺点是基体效应、仪器漂移和分子离子干扰。用标准加入法、同位素稀释和样品稀释来校正基体效应比较麻烦。Freil 等用 ICP-MS 测定了动物组织中的镍等[168]。将干燥的肝、蚝和动物肌肉放在高压微波酸溶样罐中聚四氟乙烯样品杯内，用硝酸消解。用电感耦合等离子质谱仪测定时，以 ^{9}Be，^{59}Co，^{103}Rh，^{159}Te 和 ^{209}Bi 为内标，它们的质量数可以照顾到各被测元素的分析。测定数据送到与仪器相联的 AT386 计算机中进行处理。所有的计数率都根据内标强度进行校正，同时对分子离子峰干扰进行校正。测定生物样品中镍的检出限为 0.02μg/g。详见第十二节中的四（六）。

（六）液相色谱法测定牛肝标样中的镍和铜等[113]

本法测定痕量金属元素是基于黄原酸丁脂（BX）与 Ni(Ⅱ)，Cu(Ⅱ)，Pb(Ⅱ)，Hg(Ⅱ)和 Cd(Ⅱ)生成螯合物，在 C18 柱上反相液相色谱分离，电化学法和分光光度法检测。

准确称取一定量牛肝样品置于烧杯中，加入浓混酸（硝酸＋硫酸＋高氯酸＝1＋1＋3），在电热板上加热溶解，

消解液蒸发至近干，用适量的水溶解残留物。用稀 NaOH 和 NaAc 调节消解液的 pH = 5.5 ± 0.1，用去离子水将消解液稀释到一定体积。移取 2mL 试液置于 10mL 容量瓶中，加入 2.0mL 1×10^{-2}mol/L BX 的乙腈溶液，用水稀释到刻度。在室温下，Ni(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)与 BX 立即生成螯合物。移取 100μL 螯合物溶液注入 TSK-GEL ODS 80TM 型 C18 分析柱(4.6mm×250mm，5μm)，用 7∶3(V/V)乙腈-醋酸钠(0.022mol/L，pH = 7.8)为流动相(其中含有 2×10^{-3}mol/L BX 和 0.02mol/L 硝酸钾)，以 1.0mL/min 流速淋洗柱。分离后的淋洗物以 BAS RE-1 型玻碳电极为工作电极，用 PAR(EG&G)174A 极谱分析仪在 +0.20V(vs. Ag/AgCl)微分脉冲伏安法检测，或用岛津 SPD-10A 紫外-可见分光光度计在 330nm 检测。用微分脉冲伏安法检测时，当进样量为 100μL，Ni(Ⅱ)和 Cu(Ⅱ)的浓度在 0～100μg/L 范围内，与峰电流之间具有良好的线性关系，相关系数 γ = 0.999 5(n = 5)。测定 10μg/L 镍和铜，相对标准偏差分别为 3.5%和 5.5%(n = 5)。检出限分别为 0.22μg/L 和 0.12μg/L($3S_D$)。用分光光度法在 330nm 检测时，检出限分别为镍 1.7μg/L、铜 3.4μg/L、铅 20μg/L、汞 40μg/L 和镉 50μg/L。

本法已用于生物标样和环境样品分析。测定 NBS SRM 1577 牛肝标样中的镍和铜，测定值与保证值相符。

五、钙化组织中镍的测定

(一)电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定骨中的镍等

Himansu 等用浓硝酸消解骨样，电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定骨中的镍等 15 个元素[80]，测定条件是：功率 0.70kW，冷却气流量 16L/min，不通辅助气，气溶胶雾化气流量 0.8L/min，雾化器反压 1.6～19kg/cm^2，观测高度 13.5～18.5mm。详见第八节中的五(二)。

(二)石墨炉原子吸收光谱法测定骨骼中的镍等

Minoia 等在微波炉中用浓硝酸消解样品，以二甲基乙二肟/MIBK 萃取富集后，在 PE-5000 塞曼石墨炉原子吸收分光光度计的 L'vov 平台上原子化，测定了骨骼中的镍等[22]，详细的测定条件见第五节中的五(二)。方法的检出限为 0.040μg/g，回收率为 93.8%，相对标准偏差为 8.7%。

(三)吸附微分脉冲伏安法测定人指甲中的镍[114,115]

通常测定血液和尿中的镍，以指示人是否受到镍的危害。测定手指甲和脚趾甲中镍比起测定血液和尿中的镍，其优越之处在于样品采集、保存和消解比较简便，玷污造成的影响较少。Ni(Ⅱ)与二甲基乙二肟(DMG)形成螯合物，先在电极表面被吸附富集，再用微分脉冲扫描还原 Ni(Ⅱ)-DMG 螯合物，获得镍的伏安曲线，基于这一原理建立了吸附微分脉冲伏安法测定镍的方法。

用普通的指甲刀采集数十毫克(10～60mg)手指甲和脚趾甲样品，置于 5mL 硼硅玻璃容量瓶中，加入 1mL 浓硝酸和 0.1mL 浓硫酸，放在砂浴上加热到 170℃，放置过夜。溶液变得清晰，用 0.6mL 25%氨水中和，去离子水稀释到刻度。按同样方法制备试剂空白溶液。移取 1mL 消解液置于电解池中，加入 1mol/L 氨缓冲溶液(pH = 9.2)，10μL 0.1mol/L 二甲基乙二肟的乙醇溶液和 8mL 水，混匀，往溶液中通 99.999%高纯氮 10～15min 除氧后，在电磁搅拌(700r/min)的情况下，以 Ag/AgCl 为参比电极，铂盘丝电极为对电极，在悬汞电极上于 −0.7V 吸附富集 Ni(Ⅱ)-DMG 螯合物 2min，当溶液中 Ni(Ⅱ) < 1μg/L 时，富集时间可延长到 5～10min。净置 30s 之后，用吸附微分脉冲伏安法沿负电位方向，以 5mV/s 的速度由 −0.7V 扫描到 −1.30V，记录伏安曲线。依赖于试样溶液组成不同，Ni(Ⅱ)的还原峰出现在 −0.90 至 −1.00V 之间。测定时的脉冲参数是：脉冲高度 ΔE = 50mV，脉冲持续时间 t_p = 59ms。用准加入法定量，加标回收率为 98.9%～102.6%。相对标准偏差为 2.5%。

对于没有职业性直接接触过镍的人，手指甲镍含量范围为 0.65～5.08μg/g，平均值为(2.14 ± 1.20)μg/g(n = 14)，脚趾甲镍含量范值为 0.24～1.31μg/g，平均值为(0.78 ± 0.42)μg/g(n = 5)。

(四)质子激发 X 射线荧光法测定股骨头松质骨中的镍、铁、铜、锌等[116]

将在 −30℃ 置于聚乙烯袋内保存的骨样在常温下解冻后，取骨样放入烧杯中，用去离子水浸泡 2h，滤纸吸干后，在 −40℃ 下真空冷冻至恒重。在 70℃ 用 3mL 65% HNO_3 完全溶解后，加入 200μL 钇内标溶液(含 0.5g 钇)，混匀。移取 100μL 试液置于 6μm 厚的涤纶薄膜上，在真空中干燥制成 PIXE 测定的靶片。以 4LH 静电加速器产生的束斑直径为 ϕ6mm、束流能量为 3MeV、束流强度为 5～10nA 的质子束为激发源辐照样品 20min。Si(Li)探测器的探测面积为 32mm^2。为减少骨中钙对测量的影响，再在靶和探测器之间放置一厚 0.8mm 的聚乙烯吸收片，以减弱钙的 X 射线。测量信号送入 ND 76 道脉冲幅度分析器和 PC 微机，用 AXIL 软件解谱和分析数据。用这种方法测定了骨中的镍、铁、铜、锌、磷、硫、钾、钙、锶等。

第十一节 痕量铜的测定

一、引　　言

铜是第一副族元素，其价电子层的结构为 $3d^{10}4s^1$，由于铜最外层与次外层电子的能量相差不大，使其氧化数可变，在生物条件下，有 Cu(Ⅰ)和 Cu(Ⅱ)两种价态存在，Cu(Ⅲ)化合物亦有所见，它在体内的主要作用是进行氧化还原反应。铜很容易形成共价化合物和络合物，Cu(Ⅱ)/Cu(Ⅰ)的电极电势因配体不同而变化。铜在人体内各部位的含量各文献的报道值不一，表 5-11-1 列出了铜在人体内各部位的含量范围。

表 5-11-1　铜在人体内各部位的含量范围

物质	全血	血清	尿	唾液	脑脊液	骨①	牙①	指甲①
含量(mg/L)	0.64～1.30	0.78～1.64	0.017～0.30	0.026～0.32	0.02～1 650	0.41～25.7	10～50	5.9～53
物质	心脏	肺	肝	脾	肾	胃	脑	皮肤
含量(μg/g)	1.15～350	0.68～420	3.2～1 700	3.12～220	2.1～700	3.95～6.83	0.73～370	6.9～143

①单位为 μg/g。

二、人发中铜的测定

(一)分光光度法测定人发中的铜[117]

甲基橙与 Cu(Ⅱ)在 pH=3.8 生成络阴离子，迅速与溴化十六烷基三甲胺电离出的阳离子反应，生成稳定的三元胶束配合物，增溶增稳于聚乙烯醇体系中，可以大大地提高显色反应的灵敏度，表观摩尔吸光系数 $\varepsilon_{530} = 2.95\times10^6 L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$。

将人发洗净晾干，剪碎成小段后，称取一定量的发样置于坩埚中，放入马福炉中灰化，冷却后用 20mL 王水将灰化物转入小烧杯中，在电热板上加热消解灰化物，将消解液蒸发至 5～8mL，冷却后用水将消解液转入 50mL 容量瓶中并定容。

移取一定量的试液于 25mL 容量瓶内，加入 3.0mL pH=3.8 的邻苯三甲酸氢钾和盐酸缓冲液(200mL 溶液中含 2.65mL 0.2mol/L 邻苯三甲酸氢钾和 50mL 0.2mol/L 盐酸)，0.5mL 10%酒石酸，振荡 1min，再加入 1.5mL 0.1%甲基橙溶液，1.0mL 0.1%溴化十六烷基三甲胺溶液，2.0mL 2%聚乙烯醇，用水稀释至刻度，放置显色 5min，以试剂为参比测定试液的吸光度。浓度在 0.1～0.6μg/25mL 范围内与吸光度具有良好的线性关系，$\gamma=0.997\,6$。相对误差≤5%。2 500μg 的 K^+，Na^+；1 250μg 的 Mn^{2+}，Cd^{2+}；500μg 的 Ba^{2+}，Ni^{2+}，As(Ⅴ)；300μg 的 Mg^{2+}，Zn^{2+}；50μg 的 Fe^{3+}，Hg^{2+}，Ag^+，W(Ⅵ)，V(Ⅴ)，Pb^{2+}；25μg 的 Cr^{3+}，Co^{2+}；0.5μg 的 Sn(Ⅳ)，Bi^{3+}，As^{3+}，Sb^{3+}，Ge(Ⅳ)不干扰测定。Sb(Ⅴ)，Hg^{2+} 干扰铜的测定，加入酒石酸可以消除 Ge(Ⅳ)，Sb，Sn(Ⅳ)的干扰。

(二)催化分光光度法测定人发中的铜[118]

基于铜负催化在水和乙醇介质中 H_2O_2 氧化甲基红的褪色反应测定铜。用洗涤剂、水和甲醇顺序清洗发样，除去外源污染物，在 110℃ 烘 40min。称取 0.3g 发样置于 100mL 锥形瓶中，加入浓硝酸，加热消解发样，消解液体积减少到约一半时，再加入 2mL 高氯酸，加热至消解液剩下约 1mL，加入 0.02g 磷酸钠，转移到 200mL 容量瓶中，定容。移取 5mL 试液置于 25mL 容量瓶中，加入 1.0mL H_2O_2，9mL 乙醇和 4.0mL 0.5mmol/L 甲基红乙醇溶液，用水定容至 25mL。溶液的 pH=6～7。在(85±0.5)℃ 恒温器中恒温 15min，将试液从恒温器中取出后立即放在冷水中冷却。在 520nm 测定试液和试剂空白的吸光度，以两者的吸光度之差 ΔA 对铜浓度作图，浓度在 0.4～6.0ng/mL 范围内，校正曲线具有良好的线性关系，$\gamma=0.997$。若以 $\Delta A=0.001$ 为吸光度测定下限，相应于此吸光度值的铜浓度为 9.4×10^{-12}g/mL。测定的平均相对标准偏差为 3.7%。若以相对误差 5%作为判断干扰的标准，测定 4ng 的 Cu^{2+}，1 000 倍 NO_3^-，Cl^-，Br^-，I^-，Ca^{2+}，Mg^{2+}，Zn^{2+}，Ni^{2+}，Cr^{3+}，PO_4^{3-}；500 倍 Ag^+，Al^{3+}，Ba^{2+}，Co^{2+}，Bi^{3+} 和 100 倍 Hg^{2+}，Mn^{2+}，CO_3^{2-} 不干扰测定。加入硫酸钠可消除 Fe^{3+} 的干扰。

(三)电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定人发中的铜

Monasterios 等将一定量的发样置于深孔电极内，用一个直接进样插入装置(DSID)，将电极沿轴向插入等离子体中心，受 ICP 光源激发，直接测定了固体人发样品中的铜[151]。DSID-ICP 进样装置和测定条件参见第十二节二(三)。DSID-ICP 法测定固体发样中 Cu 的检出限为 0.2μg/mL，相对标准偏差为 11%。直接分析固体样品的优点是用样量少，样品易于保存，不需化学预处理，避免了玷污和可能的挥发损失。缺点是样品不均匀性的影响大，制备标准样品困难。

(四)火焰原子吸收法测定人发中的铜等[119]

原子捕集是一种在火焰中浓缩被测原子的预富集技术，是提高火焰原子吸收法测定某些元素灵敏度的有效方法。张志恒等用这一方法测定了人发中的痕量铜。准确称取约 0.25g 发样，置于聚四氟乙烯压力溶样罐中，加入 7mL 浓硝酸，旋紧塞盖，放入烘箱内于 90℃ 消解发样 90min。冷却后，将消解液转移到 50mL 容量瓶内，加入一定量的硝酸，用去离子水定容，并使定容后的试液酸度保持为 2.25mol/L。

用外径 4.5mm、壁厚 1.0mm 的石英管进行捕集，燃烧器高度 15.0mm，调节石英捕集管与燃烧器缝口之间的距离，使空心阴极灯的光束从捕集管的表面掠过，并使挡光率为 60%。通入冷却水，调节空气压力到 0.20mPa 和流量为 6.5L/min，乙炔压力到 0.05mPa 和流量为 0.9mL/min。点燃火焰，喷入试液 1min 后，通入 0.10mPa 压缩空气 5s，排除捕集管内的冷却水。迅速调节空气流量到 5.0L/min，使捕集管的温度迅速上升而释放出捕集的铜，用 WFX-1B2 型原子吸收分光光度计记录 Cu324.7nm 的吸光度。测定时的灯电流 1.5mA。方法的灵敏度为 2.17×10^{-4}ng/mL，灵敏度比常规火焰原子吸收法高 7.7 倍。适当延长捕集时间，将试液的介质由硝酸转换为盐酸，还可进一步提高灵敏度。测定发样的加标回收率为 94.4%～100.4%。相对标准偏差为 2.6%($n=6$)。

陈菊英等用火焰原子吸收法测定人发中的 Cu 等。发样置于 50mL 聚四氟乙烯坩埚中，用硝酸和高氯酸混酸在电热板上加热消解发样，或放在瓷坩埚中在马福炉内用干法灰化发样，用含 0.2% $SrCl_2$ 的 2% HCl 溶液加热溶解灰化残留物，用火焰原子吸收光谱法测定 Cu，测定条件是：分析波长 Cu 324.8nm，灯电流 5mA，光谱带宽 0.4nm，燃烧器高度 7.5mm，乙炔压力 0.20kg/cm^2，空气压力 1.6kg/cm^2。本法的线性范围 0.10～1.00μg/mL。加标回收率为 96%～100.6%[152]。详见第十二节中的二(四)。

(五)示波极谱法测定人发中的铜等[120]

在 pH=9.60 氨-氯化铵缓冲溶液中，Cu(Ⅱ)与 1-(2-喹啉偶氮)-2,7-二羟萘(简写为 2-QADN2,7)形成紫红色配合物，当有 Triton X-100 存在时，该配合物在 -0.41V 处出现一灵敏的极谱波。利用这一特性建立了测定痕量铜的分析方法。

发样依次用氯仿、丙酮和去离子水洗涤后，在烘箱内于 90℃ 烘干。冷却后，称取 0.200g 发样置于石英烧杯内，用数毫升浓硝酸和高氯酸消解发样，至高氯酸白烟冒尽，冷却后再加入 2.5mL 浓盐酸，煮沸溶解残留物，转移到 50mL 容量瓶中，用去离子水定容。移取 2.0mL 试液于 10mL 电解池中，加入 2.0mL pH=9.60 的缓冲溶液，0.1mL 1×10 -3mol/L 2-QADN2,7 乙醇溶液，0.25mL 0.10% 的 Triton X-100 溶液，用去离子水稀释至 10mL，摇匀。放置 25min 后，从 -0.10V 开始扫描，测量 -0.41V 处的导数波高。络合物波高在 23h 内变化很小，相对标准偏差为 3.2%($n=15$)，Cu(Ⅱ)浓度在 8.0×10^{-10}～2.0×10^{-6}mol/L 范围内与波高之间具有良好的线性关系。检出限为 1.0×10^{-10}mol/L。

0.65mg 的 Ba^{2+}，0.60mg 的 Ca^{2+}，0.70mg 的 Mg^{2+}，0.35mg 的 Mn^{2+}，0.15mg 的 Ag^{+}，0.06mg 的 Fe^{2+}，0.07mg 的 Zn^{2+}，0.065mg 的 Pb^{2+}，0.030mg 的 Ni^{2+}，0.025mg 的 Fe^{3+} 和 Cd^{2+}，0.020mg 的 Co^{2+}，0.085mg 的 Al^{3+}，0.080mg 的 Bi^{3+}，0.001mmol/L 的 PO_4^{3-} 和酒石酸根、柠檬酸根以及 0.0001mmol/L 的 EDTA 均不干扰 10mL 溶液中 0.32μg 铜的测定。

三、体液中铜的测定

(一)分光光度法测定血清中的铜[121]

以稀盐酸为释放剂将与白蛋白结合的铜释放出来，用三氯乙酸沉淀蛋白，滤液 Cu(Ⅱ)与双环已酮草酰二腙反应，生成稳定的蓝色配合物，基于该反应建立了测定血清中铜的方法。

取三支试管分别用于放置测定溶液、标准溶液和空白溶液，在三支管中分别加入 1.0mL 血清、1.0mL 2μg/mL(31.4μmol/L)的铜标准溶液、1.0mL 去离子水，再在三支管中各加入 0.7mL 2mol/L 盐酸，混匀后静置 10min，

再各加入 1.0mL 200g/L 三氯乙酸，混匀后在室温下放置 10min，离心分离 10min。分取各试管中的上清液 2mL 置于三支试管中，各加入 2.8mL 缓冲溶液(35.7mL 饱和焦磷酸钠 + 35.7mL 饱和枸橼酸钠溶液 + 80.3mL 浓氢氧化铵溶液，再用去离子水稀释至 1 000mL)和 0.2mL 0.5% 双环已酮草酰二腙的 50%(V/V)乙醇溶液。混匀之后，在室温下静置 20min，在 1cm 吸收池中，以空白管为参比，在 620nm 处测定各管内溶液的吸光度。按下式计算血清铜 C(μmol/L)

$$C = 31.4 \times \frac{A}{A_B}$$

式中，A—测定管溶液的吸光度；A_B—标准管溶液的吸光度；31.4—换算系数，1.0mL 的 2μg/mL 铜标准溶液相当于 31.4μmol/L。

在室温和反应加速剂抗坏血酸存在下，在 1min 内，Cu^{2+} 与 α, β, δ, γ-四(4-磺酸苯基)卟吩(TPPS)反应生成稳定络合物。该络合物在 413nm 有最大吸收，表观摩尔吸光系数为 4.76×10^5L/mol·cm。足立弘明等基于这一反应，建立了流动注射-分光光度(FIA-SP)测定血清中 Cu^{2+} 的方法[122]。

移取 0.2mL 血清样置于烧杯中，加入 0.1mL 1mol/L 盐酸溶液，混匀。在室温下静置 5min，加入 0.1mL 1.2mol/L 三氯乙酸溶液后，以 2 000r/min 的转速离心分离。移取 0.1mL 上清液置于烧杯中，加入 0.1mL 1mol/L 醋酸铵缓冲溶液(pH = 6.0)，混匀。取 50μL 试液注入双流路流动注射系统(见图 5-4)进行测定。Cu(Ⅱ)浓度在 $0 \sim 10^{-5}$mol/L 范围内遵从比尔定律。每小时可分析 18 个试样，测定 5×10^{-6}mol/L Cu(Ⅱ)的标准溶液，相对标准偏差为 1.6%(n = 5)。

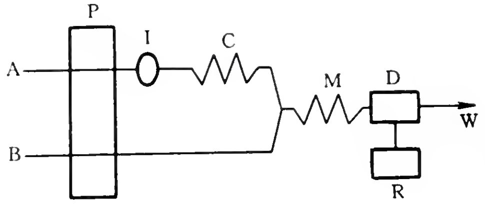


图 5-4　流动注射系统

A—三氯乙酸溶液；B—1×10^{-5}mol/L TPPS 溶液(含 pH = 6.0 0.1mol/L 醋酸铵缓冲溶液和 0.01mol/L 抗坏血酸)；C—混合盘管(1mm $\phi \times$ 50cm)；D—检测器(池体积 8μL，光程 10mm，检测波长 413nm)；M—混合盘管(1mm $\phi \times$ 45cm)；P—泵；I—微量注射器；R—记录仪；W—废液

若以吸光度变化 ± 5% 为允许界限，500μg/mL 的 Na^+，K^+；50μg/mL 的 Ca^{2+}，Co^{2+}，Fe^{2+}，Fe^{3+}，Hg^{2+}，Mg^{2+}，Mn^{2+}，Ni^{2+}，Pb^{2+}；5μg/mL 的 Al^{3+}，Cd^{2+} 不干扰 0.3μg/mL 的 Cu^{2+} 的测定。在健康人血清中，Al^{3+}，Cd^{2+} 含量比 Cu^{2+} 低。用日本环境研究所冷冻干燥的人血清标准物质对该法进行检验，测定值(1.01 ± 0.03)μg/g 与保证值(1.07 ± 0.09)μg/g 符合得很好。用此法成功地测定了狗血清中铜的含量，测定结果与用火焰原子吸收光谱法一致。

Hiroko 等用流动注射分光光度法测定了血清中的铜[123]。将血清样品(若分析冷冻血清样品，则将其溶解于 5mL 蒸馏水中，再用注射器移取一定量样品溶液)直接注入含有 0.5mol/L HAc-NaAc(pH = 4.2)、1% Triton X-100 和 3% 乙醇的缓冲溶液(溶液 B)注入载流中，血清随载流进入混合管中，与含有 4.5×10^{-3}mol/L 碘酸钾和 4.0×10^{-4}mol/L KI 的 3.5mol/L 盐酸胍溶液(pH = 4.2)(溶液 G)混合，碘酸钾氧化 Cu(Ⅰ)→Cu(Ⅱ)和 Fe(Ⅱ)→Fe(Ⅲ)。再在反应管中与 3.0×10^{-4}mol/L 2-(2-噻唑偶氮)-4-甲基-5(磺甲基胺)苯甲酸(TAMSMB)显色剂溶液(溶液 R)反应，生成显色化合物，在 585nm 有最大吸收。摩尔吸光系数 $\varepsilon_{585} = 5 \times 10^4$L/mol·cm，Fe(Ⅲ)不与 TAMSMB 反应生成显色化合物。Cu(Ⅱ)与 TAMSMB 的显色化合物进入光程长为 1cm、体积为 8μL 的流通池内，由分光光度检测器在 600nm 处进行检测。流动注射系统流路的示意图如图 5-5 所示。溶液 B、G 和 R 的流量均为 0.6mL/min。

校正曲线线性范围为 0～2.00mg/L。相对标准偏差为 0.71%(n = 8)。

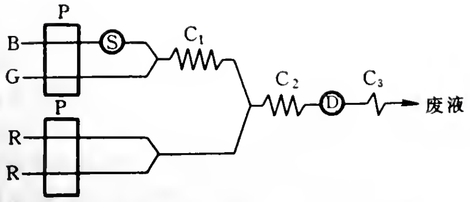


图 5-5 流动注射系统流路示意图
P—泵;S—30μL 样品注射器;D—分光光度检测器;
B—溶液 B;G—溶液 G;C_1—混合管(250cm×0.45i.d.);
C_3—混合和反应管(150cm×0.45i.d.);
C_2—反压管(50cm×0.25i.d.);
R—TAMSMB 显色剂溶液

不在最大吸收波长 585nm 而在 600nm 处测定吸光度,目的在于获得较低的背景和减少胆红素和血红蛋白对测定的干扰。

(二)催化光度法测定血清中的铜[124]

在室温下,在 pH=11.1~11.8 碱性介质中 Cu(Ⅱ)对$(NH_4)_2S_2O_8$ 氧化还原型罗丹明 B 生色反应有强的催化作用,且颜色稳定至少达 2h,根据这一反应建立了在室温下测定痕量铜的灵敏、快速的方法。方法的检出限为 6.7×10^{-11}g/mL。

移取正常人混合血清 2.0mL,加入 1.0mL HCl,放置 5min,加入 2.0mL 三氯乙酸,加去离子水至总体积为 10mL。放置 15min 后,以 4 000r/min 的速度离心分离 15min,移取上清液作为试液。在 4 支 25mL 比色管中,按表 5-11-2 加入各种试剂。然后用去离子水稀释至 24mL,摇匀,准确放置 3min,再加入 0.5mL HCl,充分摇匀终止催化反应,用去离子水稀释至刻度。以参比管内溶液作为参比,用 721 型分光光度计于 560nm 处分别测定各管内溶液的吸光度,按下式计算血清中 Cu(Ⅱ)的含量 C(μg/mL)

表 5-11-2 各种试剂加入量 V(mL)

试剂	参比管	样品管,A	标准管,A_b	非催化管,A_0
10%三氯乙酸	0	0	0.2	0.2
0.1mol/L NaOH	3.2	3.2	1.3	1.3
1μg/mL Cu(Ⅱ)	0	0	0.4	0
血清	1.0	1.0	0	0
0.1%$(NH_4)_2S_2O_8$	0	1.2	1.2	1.2
还原型罗丹明 B	1.5	1.5	1.5	1.5

$$C=\frac{A-A_0}{A_b-A_0}\times2$$

式中,A_0—非催化溶液吸光度;A—催化溶液吸光度;A_b—标准溶液吸光度。

用此法测定混合血清的平均加标回收率为 102.2%,线性范围为 0~0.08μg/mL。相对标准偏差为 3.8%。

(三)电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定人血清中的铜等

童式国等用该法测定了人血清中的铜、铁、锌等[158]。血清样品置于小烧杯中,用硝酸和高氯酸在温控电炉上加热消解样品,用水稀释后用等离子体直读光谱仪进行测定,测定条件是:射频发生器的入射功率 1.1kW,反射功率低于 5W,等离子体氩冷却气流量 18L/min,辅助气流量点火时是 1.5L/min(点燃后关闭),雾化气流量 0.4L/min(压力 0.206Pa),观测高度 16mm,进样速率 1.5L/min,分析线波长为 Cu 324.754nm。详见第十二节中的三(三)。

(四)火焰原子吸收光谱法测定血清中的铜和锌[125]

由不同日期的当天上午 8~10 时,采集健康男性的静脉血(152 例受检者在 24h 前不饮酒和 10h 前不进食),血样放置 60min,让其自然凝聚。以 2 700r/min 的转速离心分离 15min,分离除去留下的血细胞,置于具塞的聚丙烯容器内,在 −20℃ 保存。用 6%(V/V)正丁醇水溶液按(1+9)比例,稀释制备校正曲线的铜和锌的 0.5%(V/V)HCl 混合标准溶液、标准参考物质和血清样品,用 Perkin-Elmer 5100 型火焰原子吸收分光光度计测定 Cu 324.8nm 和 Zn 213.9nm 的吸光度,测定条件见表 5-11-3。

表 5-11-3 火焰原子吸收法测定血清中的铜和锌的条件

测定条件	Cu	Zn
光谱通带宽度(nm)	0.7	0.7
空心阴极灯电流(mA)	15	18
读数延迟时间(s)	3	3
积分时间(s)	5	5
试液进样量(mL/min)	4.1	4.2
乙炔流量(mL/min)	0.5	0.5
空气流量(mL/min)	11	11

校正曲线的线性范围对 Cu 和 Zn 为 0～15μg/mL。方法检出限对 Cu 和 Zn 分别为 1.27μg/mL 和 0.78μg/mL。测定 0.97μg/mL 血铜和 1.01μg/mL 血锌，日内相对标准偏差分别为 2.0% 和 1.7%，日间相对标准偏差分别为 2.8% 和 2.5%。对 152 例人尿样重复测定的日间相对标准偏差分别为 1.7%～4.5% 和 1.2%～3.9%。回收率($1S_D$)分别为 100.2±1.1% 和 99.6±0.9%。用两个真空冷冻干燥的人血清标准物质和一个牛白蛋白标准物质检验了所建立的方法，在 95% 的置信度时，测定值与保证值是一致的。

王孙准等用微量进样-火焰原子吸收法测定血中的铜、钙和镁[126]。用微量进样管进样，进样量每次可控制在 250～300μL 之间，减少了用样量。微量进样管的制作方法如下：截取内径 0.8～1mm 的塑料毛细管 50cm 做控制管和 20cm 作进样管，用约 3cm 长的细乳胶管将塑料进样管与控制管两段连接起来，进样管的另一端连接 WTX-420 原子吸收分光光度计的雾化器，控制管的另一端插入试液中。在乳胶管的中间置一自由夹以控制试液进入管中，当试液进入进样管内一定位置时立即关闭自由夹，控制管移出试液，当揿下仪器测定键的同时，打开自由夹让试液进入火焰原子化器。

采集空腹静脉血 5mL，离心分离，静置 30min，移取上层的血清置于具塞塑料管内，放入冰箱内于 4℃ 保存备用。用微量进样管进样，按表 5-11-4 所列条件进行测定。测定的相对标准偏差对 Cu，Ca 和 Mg 分别为 5.8%，4.5% 和 3.2%。

表 5-11-4　微量进样火焰原子吸收法测定 Cu，Ca 和 Mg 的条件

被测元素 (nm)	灯电流 (mA)	空气流量 (L/min)	乙炔流量 (L/min)	燃烧器高度 (mm)	光谱通带 (nm)
Cu 324.7	5	0.36	0.10	15	0.2
Ca 422.7	4	0.36	0.05	15	0.2
Mg 285.2	3	0.36	0.05	15	0.2

朱志国等用火焰原子吸收法测定了吉林市 142 名年龄在 25～55 岁健康成年人(男 75 名，女 67 名)的血清铜[127]。采集受检者空腹静脉血，离心分离出血清。移取 0.5mL 无溶血现象的血清，用 6% 正丁醇溶液稀释。用 WFX-Ⅱ型原子吸收分光光度计测定 Cu324.7nm 的吸光度，测定条件是狭缝宽度 0.3mm、灯电流 2mA、乙炔流量 2L/min、空气流量 10L/min。用标准曲线法定量。测得健康成人血清值($\overline{X}$±SD)男性为(1.167±0.206)μg/mL，女性为(1.229±0.178)μg/mL。男性血清铜值稍低于女性，但在 95% 置信度下无显著性差异。

俞锡林等用火焰原子吸收光谱法测定了 468 例健康人血清铜含量[128]。采集静脉血 2mL，凝固后分离血清。用 0.1% Triton X-100 按 1:5 稀释血清样后，直接用 VIDEO-22 型原子吸收分光光度计在仪器所给定的条件下进行测定。脐带血铜值最低，为 5.07μmol/L，随年龄增大血清铜增高，1～5 岁儿童血清铜水平最高，达到 19.68μmol/L，以后又随年龄的增大而逐渐下降，至 10 岁基本接近成年人血清铜水平。

金龙珠等也测定血清中的铜[129]。抽取空腹血 3mL，离心分离出血清，置于 4℃ 的冰箱内保存备用。准确移取 0.6mL 血清置于小锥形瓶中，加入 4mL 浓硝酸和 1mL 高氯酸。在小锥形瓶口放一个小漏斗，在电热板上缓慢加热消化样品，直至消化液呈无色透明和近干时，用去离子水溶解和稀释至 15mL，混匀。在灯电流 2mA、狭缝 0.3nm、乙炔流量 1.0L/min 和空气流量 6.7L/min 的条件下，火焰原子吸收法测定 Cu324.7nm 的吸光度，用标准曲线法定量。用这一方法测定了 60 例肝炎病患者和 30 例正常人血清中的铜。肝炎病患者的血清铜值明显比正常人血清铜值高，测定血清铜值对肝炎患者的临床诊断有重要参考价值。

(五)石墨炉原子吸收光谱法测定血清中的铜[130]

用微量移液管移取 0.1mL 血清样品于自动进样器的样品杯中，再加入 0.9mL0.1mol/LHNO_3 溶液，混匀后放入日立 180/80 塞曼原子吸收光谱仪的样品盘中。使用普通石墨管，进样体积 10μL。按下列条件测定 Cu324.8nm 的吸光度：灯电流 7.5mA，光谱带宽 1.3nm，干燥温度 120℃，干燥时间 30s，灰化温度 600℃，灰化时间 30s，原子化温度 2700℃，原子化时间 7s，除残温度 2 900℃，除残时间 3s。保护气氩气流量 100mL/min，原子化阶段停气。用标准曲线法定量，铜浓度在 0.10～0.50μg/mL 范围内与吸光度之间有良好的线性关系，相关系数 γ=0.998 7。回收率为 96.0%～102%，测定的相对标准偏差为 2.1%(n=11)。用本法测定西安地区 116 例成年人血清铜为 14.16～26.75μmol/L，平均值为(18.88±3.30)μmol/L。用 0.1mol/L HNO_3 溶液将血清样品稀释 10 倍，血清中共存的 K^+，Na^+，Ca^{2+}，Mg^{2+}，Cl^- 等不干扰铜的测定。

Dube 用石墨炉原子吸收光谱法测定全血和尿中的铜[131]。用 1.5% 硝酸按 1:1(V/V)稀释尿样，用含 5% 丙醇、0.1% EDTA 和 0.1% Triton 的溶液按 1:50(V/V)稀释血样，稀释直接在自动进样器的样品杯中进行。在混合人尿和牛血样品中，加入不同量的铜标准溶液，按直接稀释法分析样品的同样方法进行稀释，得到最后铜浓度分别为 5,10,20,30 和 40μg/L 的人尿和牛血基体的校正溶液系列。用此校正溶液系列，使用热解镀层石墨管，用 Perkin-Elmer 3030 型原子吸收分光光度计测定 Cu324.8nm 的吸光度，制备各自的校正曲线。测定条件是：光谱通带宽度 0.7nm；空心阴极灯电流 25mA；测量信号峰面积，积分时间为 3.0s，进样量 20μL(尿样)和 10μL(血样)；石墨炉原子化升温程序见表 5-11-5。

表 5-11-5　石墨炉原子化升温程序

阶段	尿样					血样				
	干燥		灰化	原子化	除残	干燥	灰化		原子化	除残
温度(℃)	80	120	1 000	2 100	2 650	100	500	1 000	2 100	2 650
升温时间(s)	1	10	10	0	1	1	5	5	0	1
保持时间(s)	10	10	10	3	2	20	10	10	3	2
氩气流量(mL/min)	300	300	300	0	300	300	0	300	0	300
空气流量(mL/min)							300			

校正曲线的线性范围是 0～40μg/L。对 7 个尿样各进行 3 次重复测定，回收率是 95.5%～111.0%，平均为 101.1%。检出限是 0.75μg/L($3S_D$)，相对于 20μL 进样体积，绝对检出限为 15pg。对于测定 4～65μg/L 铜，批内和批间相对标准偏差是 2%～8%。对所建立方法的准确度进行了检验，在数月内，经常地用两个不同浓度的合成尿样进行检验，测定值与保证值相符。与其它两个实验室进行比对试验，测定结果的相关性很好，相关系数 $\gamma=0.96$。

对 2429 个年龄在 25～69 岁的德国人的尿样进行测定，尿铜的范围值是 1.0～46.0μg/L，算术平均值和中位值分别为 11.6 和 9.20μg/L。

(六)示波极谱法测定血中的铜[132]

移取 0.2mL 血样于 50mL 锥形瓶中，加入 3mL 硝酸和 1mL 高氯酸，加热消解血样至冒白烟，加水溶解消解产物，转入 10mL 容量瓶内，加入 0.3mL1.0×10^{-3}mol/L 水杨基荧光铜，2mL 0.5mol/L 柠檬酸三胺和 2mL 0.01mol/L 柠檬酸，在 50℃ 水浴上保持 3min，冷却之后，在 JP-2 型极谱仪上测量 −0.30V 处的一次导数波的波高。在浓度 0.01～0.6μg/mL 范围内与波高具有良好的线性关系，$\gamma=0.999\,8$。测定 0.05μg/mL Cu^{2+}，相对标准偏差为 1.5%。5000 倍的 Mg^{2+}，Ca^{2+}，Ba^{2+}；100 倍的 Sr^{2+}，Tl^{+}，W(Ⅵ)；50 倍的 Al^{3+}，Cr^{3+}，Cr(Ⅵ)，Mo(Ⅵ)，Ni^{2+}，Co^{2+}，Pb^{2+}，Zn^{2+} 等不干扰测定。

(七)阴极溶出电位法测定血浆中的铜[133]

采集的血样以 2 500r/min 的速度离心分离 15min，用微量注射器一份一份地移取上层的血浆置于聚乙烯试管内，每份 2mL。使用前血浆样品在 −35℃ 冷冻保存。准确称取 0.6g 血浆样品置于石英容器内，加入 2mL 重蒸馏过的浓硝酸，低温消解样品 5h，然后提高温度到溶液开始沸腾，最后将溶液蒸发至干。用 2mL 水(用 HCl 酸化到 pH=2)溶解白色残留物。若用高压溶样罐溶样，准确称取 2g 血浆样品置于高压溶样罐的石英容器内，加入 3mL 重蒸馏过的浓硝酸，盖上溶样罐盖。在 1min 内快速升温到 250℃，在 30min 内再从 250℃ 斜坡升温到 290℃，再在 290℃ 保温 90min，在消解样品的过程中，罐内压力维持在 100Pa。样品消解后，打开溶样器盖，将消解液蒸发至干。用 2mL 水(用 HCl 酸化到 pH=2)溶解，蒸干消解液后留下的白色残留物，试液于 −4℃ 保存备用。

采用三电极系统，工作电极是玻碳盘形汞膜电极，参比电极是甘汞电极，辅助电极是铂电极。汞膜电极的制备方法是：在含有 800mg/L Hg^{2+} 和 0.13mol/L HCl 溶液中，在 1 500r/min 速度不断搅拌的条件下，以 100mV/min 的速度从 −300 到 −1 000mV 施加电极电压，并在 −1 000mV 保持 5min。用这种方法可以获得均匀和稳定的汞膜。在 1mg/L 和 5.4×10^{-3}mol/L 乙二胺(EN)存在下，保持溶液 pH=10.5，在 −1 200mV 进行富集。静置 30s 以后，从 −1 200mV 到 −100mV 记录溶液中溶解氧和 Hg^{2+} 氧化铜的氧化曲线。铜的峰电位在 −470mV 附

近，用标准加入法对铜进行定量。铜浓度在 1.0～12.0μg/L 范围内与峰面积之间具有良好的线性关系，相关系数 $\gamma = 0.999$。用欧洲共同体标准物质局的 CRM 278 贻贝和 NBS SRM 1 577a 牛肝标准物质对方法进行检验，测定值和保证值相符合。用标准加入法测定 12.00μg/L 的铜，相对标准偏差为 6.62%（$n = 10$）。用本法可以测定低至 0.1μg/L 的铜。

加入乙二胺的作用，一是可以提高分析响应信号，二是改变了最终的产物，阳极溶出过程是：Cu(0)→$[Cu(EN)]^{2+}$，使阳极溶出电势向更负的方向位移，有利于和汞的氧化电流分辨开。在搅拌速度低于 2 000r/min 时，分析响应信号随搅拌速度增加而增大，搅拌速度高于 2 000r/min 时，溶液中产生的气泡吸附在电极表面，导致电极表面活性的降低。

（八）质子激发 X 射线荧光分析法测定血中的铜和锌[134]

采集空腹静脉血 1.5mL 置于干净的玻璃试管内，全血样品在真空冰冻干燥机内干燥 24h，在冰箱内于 4℃ 下保存备用。称取质量约为 30mg 的干燥粉状血样盛于容积约为 2mL 的小烧杯内，在 LTA-15 型低温灰化炉中灰化约 36h，加入 80μL 6mol/L 硝酸，溶解灰化样品，再加入 20μL 钇内标溶液（含钇量约为 20μg），制成含内标的全血试液。用微量进样器移取 10μL 试液置于厚度为 3μm 预先滴上 PVP 扩展剂的 Mylar 膜上，试液在膜上的面积尽量小于质子束斑的面积，做成约 ϕ4mm 的靶，在干燥器内干燥，靶厚小于 $1mg/cm^2$，符合 PIXE 分析要求。用 PAXMF 多功能 X 射线谱分析程序分解复杂的 X 射线能谱，计算各元素特征峰面积和标准偏差、相对灵敏度因子，扣除空白，计算元素含量、探测极限和实际检出限等。对于厚靶，采用绝对法定量；对于薄靶，用相对法定量。分析生物样品，一般用相对法定量。样品中被测元素的含量 W_i 按下式计算，

$$W_i = \left(\frac{N_i}{\eta_{iy}}\right) \bigg/ \left(\frac{N_y}{W_y}\right)$$

式中，$\eta_{iy} = \eta_i / \eta_y$—归一化相对灵敏度因子，是各元素灵敏度因子 $\eta_i = n_i / w_i$ 对内标元素钇的灵敏度因子 $\eta_y = n_y / w_y$ 之比归一化后得到的；n—标准样品中所注下标元素的特征峰面积；w—标准样品中所注下标元素的质量；N_i—被测样品中第 i 个元素的 X 射线特征峰面积；N_y—内标元素钇的 X 射线特征峰面积；W_y—加入到被测样品中的内标元素钇的量。

为了减少全血中含量较大的铁的影响，在 Si(Li) 探测器与靶室出射窗之间放置一片厚度为 100μm 的 Funny 铬吸收片，以减少铁特征 X 射线的计数率和能谱中的谱峰重叠及逃逸峰，扩大分析元素的范围。若以下式表征元素 i 的最低探测限 $W_{i,MDL}$，则

$$W_{iMDL} = \frac{3\sqrt{N_b}}{\eta_{iy}} \bigg/ \left(\frac{N_y}{W_y}\right)$$

式中，N_b—峰下本底计数。

PIXE 法的最低探测限 $W_{i,MDL}$ 一般为 10^{-12}g，最小可达 10^{-16}g。用本法测定了正常人和急性白血病人全血中的微量元素钾、钙、铁、铜、锌、铝、硅、磷、硫、铷、锰等。

（九）原子吸收光谱法测定尿中的无机铜和总铜[135]

准确移取 1mL 尿样于 10mL 磨口塞石英管内，加入 0.35mL 高氯酸，用去离子水定容至 3mL，然后加入 1mL 2% 吡咯烷二硫代氨基甲酸盐（APDC）水溶液，拧紧磨口塞，摇荡 20s，静置 10min 后离心分离 2min，用毛细管移走离心管内的水相，留下无机铜和 APDC 形成的白色沉淀。加入 1mL MIBK 溶剂溶解 Cu-APDC 沉淀，静置待上层有机相清亮后，用微量进样器移取 20μL 有机相注入普通石墨管内。在下述条件测定尿样中的无机铜：在 100℃ 干燥 30s；1 000℃ 灰化 20s；用最大功率升温方式在 2 400℃ 原子化 3s；在停气条件下测定吸光度，并校正背景吸收；在 2 650℃ 空烧石墨管 3s。

若测定尿样中全铜，则移取 1mL 尿样于 10mL 三角瓶内，加入 0.5mL 硝酸和 1mL 去离子水。在电炉上于～100℃ 加热 30min 后，加入 0.35mL 高氯酸，升温到 140℃ 分解尿样，直至在三角瓶底出现白色物和冒高氯酸浓烟。从电炉上移下三角瓶，待其稍冷后，沿三角瓶内壁加入 1mL 去离子水，在电炉上加热溶解瓶内的白色沉淀物，使溶液呈透明状态。将溶液转移到带刻度的试管内，定容至 3mL。然后加入 1.0mL 0.2% APDC 水溶液，摇荡 2s，静置 10min。按上述测定无机铜同样的条件测定尿样中的全铜。测定全铜最简便的方法是：移取 0.05mL 尿样于 10mL 聚氯乙烯管中，用 0.01mol/L 硝酸定容并摇匀后，直接进样于涂层石墨管，按上述测定无机铜同样的条件测定全铜。值得注意的是，当用 0.01mol/L 硝酸稀释尿样小于 20 倍时，测定全铜的结果偏低。

(十)微分脉冲伏安法测定尿中的铜等

尿样用 HNO_3 和 H_2SO_4 混酸消解。用微分脉冲伏安法(DPP)或微分脉冲阳极溶出伏安法(DPASV)测定铜[101,103]。工作电极是悬汞电极,参比电极是 Ag/AgCl 电极(饱和 KCl),铂丝作辅助电极。测定铜和锌的条件是:富集电压 -0.90V(vs.Ag/AgCl),富集时间 165s(搅拌),静置平衡时间 15s(不搅拌),扫描步长 4mV,扫描速度 +4mV/s,脉冲之间持续时间 1s,脉冲高度 +50mV,用标准加入法定量。详见第十节中的三(三)。

(十一)原子吸收法测定精液中的铜、锌、铅、镉[136]

吴小侯等用原子吸收光谱法测定了 95 例 22～44 岁生育者和 86 例 23～37 岁不育者的精浆和精子中的铜、锌、铅和镉。用手淫法收集禁欲 7 日以后的精液,精液少于 2mL 者弃之。待精液液化充分后,混匀。离心分离 10min,分离出的精浆保存在具塞的试管内。用去离子水洗涤沉淀的精子,离心分离 5min,弃去上清液,反复清洗精子两次。精子按每 1 亿个精子加入 0.5mL 浓硝酸进行溶解。精浆和精液需在 -20℃ 保存。用岛津 AA-646 型原子吸收分光光度计在仪器最佳条件下,火焰原子化法测定铜和锌,石墨炉原子化法测定铅和镉。精浆中铜、锌、铅和镉的正常值分别为 0.014～0.104μg/mL、45～255μg/mL、<36.5μg/mL、<15.5μg/mL。精子中的正常值分别为每 10^8 个精子含 0.016～0.119μg 铜、2.4～29μg 锌、<0.071μg 铅、镉<0.003 9μg。实验结果表明,在置信度为 95% 时,生育者组和不育者组精浆中铜、锌含量无显著性差异,铅、镉含量有显著性差异,不育者组铅、镉含量及 Cd/Zn 比显著高于生育者组。

四、脏器和软组织中铜的测定

(一)分光光度法测定前列腺中的铜等

在 pH=7.0～9.0,Cu(Ⅱ)与 1-(2-喹啉偶氮)-2,4,5-三羟基苯(QATB)反应生成红色络合物,其最大吸收波长和摩尔吸光系数分别为 $\lambda_{max}=550nm$, $\varepsilon_{550}=2.54\times10^4L/mol\cdot cm$。基于上述反应建立了同时或分别测定生物和食品中铁和铜的方法[73]。用硝酸和高氯酸混酸(1+1)消解前列腺或良性前列腺肿大样品,将消解液蒸干,残渣在 300℃ 灰化,灰化后的残留物用硫酸溶解后分光光度法测定铜。校正曲线的线性范围为 0～0.3μg/mL。测定食物样品的加标回收率为 93.5%～102.7%。详细测定条件参见第八节中的四(一)。

(二)电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定人体器官中的铜等

Shiraishi 等用电感耦合等离子体-原子发射光谱法同时测定 1975～1978 年日本东京地区因心力衰竭、偶然事故突然死亡的人体的多种器官组织中的锌、铁、铜、锰等[52],组织样品在低温干法灰化器的气室内,在 150mL/min 氧气流中和 150W 射频输出条件下灰化 24～30h,用硝酸或盐酸溶解灰化残留物,用岛津 ICPQ-1012W 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪同时进行多元素测定。电感耦合等离子体-原子发射光谱测定条件详见第七节中的四(一),用 NBS 1577 牛肝标准物质检验方法的准确度和精密度,测定值在保证值或推荐值的 ±4% 误差范围内。

(三)火焰原子吸收法测定红细胞膜结合铜、锌和铁[137]

人体中的铜、锌和铁部分结合在细胞膜上,具有保护细胞膜结构和功能、提高免疫力、增强机体抗病能力等重要生理作用。它们与癌症、心血管病有极密切的关系,因此,测定红细胞膜结合铜、锌和铁对癌症和心血管病的预防、诊断、治疗和发病机理的研究均具有重要意义。杨根元等用火焰原子吸收法测定了 34 例正常人和 30 例肺癌患者细胞膜结合铜、锌和铁。

按常规方法采集静脉血 3.5mL,加入肝素-pH=7.4 的 Tris-HCl 等渗缓冲溶液(含肝素 500 单位/mL)抗凝,立即以 800r/min 转速离心分离 5min,使红细胞沉淀。用尖细吸液管吸尽血浆和红细胞表面的绒毛状沉淀层。用含 0.15mol/L 氯化钠的 50mmol/L Tris-HCl pH=7.4 的等渗缓冲溶液洗涤红细胞 3 次,每次以 1 000r/min 转速离心分离 5min。移取 1.0mL 洗净的红细胞置于试管中,按高速冷冻离心法分离制备红细胞膜。将制得的乳白色红细胞膜悬浮在 2.5mL pH=7.4 的 10mmol/L 低渗 Tris-HCl 缓冲溶液中,然后将其加入 Sepharose 4B 柱(20×1.2cm),用 pH=7.4 低渗 Tris-HCl 缓冲溶液洗脱。用 HB-86-Al 型核酸蛋白检测仪在 280nm 波长处检测自动收集红细胞膜流分。将细胞膜流分于 4℃ 以 1 200r/min 转速离心分离 20min,制得乳白色膜悬浮在 5.00mL pH=7.4 的 Tris-HCl 等渗缓冲溶液中,分装在小塑料试管中,放入冰箱中于 -40℃ 保存备用。用微量移液管移取 2mL 红细胞膜悬浮液于消化管中,分别加入浓硝酸和高氯酸各 1mL,摇匀后,在电沙浴上加热微沸约 8min,驱除消化溶液中的 NO_2,直到消化液变为无色透明。冷却后,转移到 15mL 容量瓶中,加入 0.3mL 正丁醇增敏剂,用去离子水稀释到刻度,摇匀。在岛津 AA-6501 型原子吸收分光光度计进行测定,测定条件见表 5-11-6。

表 5-11-6　测定铜、锌和铁的条件

波长(nm)	通带宽度(nm)	灯电流(mA)	乙炔流量(L/min)	空气流量(L/min)	燃烧器高度(mm)
Cu 324.7	0.5	6	1.8	5.4	6
Zn 213.9	0.5	8	2.0	5.4	6
Fe 248.3	0.2	10	2.2	5.4	6

测定铜、锌和铁的特征浓度分别为 0.09、0.02 和 0.1μg/mL 线性范围相应地为 0.00～0.80μg/mL(γ=0.999 6)、0.00～1.60μg/mL(γ=0.999 4)和 0.00～10.00μg/mL(γ=0.999 6)，回收率分别为 97.17%～103.03%，98.77%～100.26% 和 99.07%～100.13%，相对标准偏差(n=6)分别为 3.56%，3.68% 和 3.59%。5μg/mL K^+，Na^+，Ca^{2+}，Mg^{2+}，Mn^{2+}，Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 不干扰测定。

用本法测定了 34 例正常人和 30 例肺癌患者细胞膜结合铜、锌和铁。测定结果列于表 5-11-7。

表 5-11-7　肺癌患者和正常人红细胞膜结合铜、锌和铁的测得的结果

被测元素及 Cu/Zn 值	平均值 $\overline{X} \pm S_D$(μg/mg 膜蛋白)		置信度
	肺癌患者(n=30)	正常人(n=34)	
Cu	0.282±0.151	0.239±0.108	95%
Zn	1.514±0.476	1.867±0.567	99%
Fe	17.53±3.77	12.53±4.79	99%
Cu/Zn	0.205±0.148	0.142±0.076	95%<P<99%

实验结果表明，肺癌患者红细胞膜结合锌显著地低于正常人(α<0.01)，结合铁显著地高于正常人(α<0.01)。肺癌患者与正常人红细胞膜结合铜在置信度为 95% 时无显著性差异。红细胞膜的 Cu/Zn 明显地高于正常人，说明红细胞膜结合锌、铁和 Cu/Zn 比值与肺癌有极密切关系。

(四)火焰原子吸收光谱法测牛肝中的铜[138]

称取 2.5mg 牛肝置于溶样罐中，用混酸加热消解。消解液蒸发至近干，残液用高氯酸和乙醇稀释，一个试液含 0.1mol/L 高氯酸和 30%(V/V)乙醇，另一个试液含 0.1mol/L 高氯酸和 50%(V/V)乙醇。用日立 518 型原子吸收分光光度计以微量进样法(一滴溶液法)测定两种牛肝试液中铜的含量。测定条件是：乙炔流量是 3.0L/min(49kPa)；雾化气流量是 4.5L/min(147kPa)；辅助气流量是 11.5L/min(147kPa)；雾化和辅助空气总流量保持不变，控制在 16.0L/min；燃烧器高度位置 2.5；分析线 Cu 324.7nm。记录信号峰面积，用绝对质量法定量。牛肝标准物质的保证值 193±10μg/g，在进样量为 50，100，200 和 400μL 时，测定值分别为(193±1)、(193±3)、(193±1)和(189±1)μg/g，测定值与保证值一致。

信号峰面积正比于总铜量(进样体积×浓度)，信号峰高随进样体积而增大，一直到进样体积至 50μL 时达到恒定值。微量进样法达到普通连续雾化进样同样峰高所需要的进样体积小，这对于微量样品分析是有利的。水-有机溶剂混合溶剂试样比纯水试样获得的信号峰面积更大，随着有机溶剂含量增加，产生的气溶胶更细，有更好的传输效率，测定灵敏度提高。对于有机溶剂含量为 10%(m/m)的混合溶剂试液，信号峰面积增大的顺序是：正丁醇>丙醇-1>乙醇>丙酮，基本上相应于上述各溶剂粘度减少和表面张力增加的顺序，它们的粘度分别约为 1.55，1.57，1.50 和 1.34cp(注：1cp=1mPa·s)，表面张力分别约为 26，45，45 和 49dyn/cm(注：1dyn=10μN)，实验结果表明，表面张力对信号峰面积有更大的影响。

(五)石墨炉原子吸收法测定眼组织中的铜[139]

解剖眼组织获得的各种样品立即放入密封的离心试管内，保存在冰水中。将样品置于烘箱中在 125℃ 干燥，测得样品的干重。用 2mL 70% 的重蒸馏过的硝酸处理每一种样品(0.04～0.1g)，再放在容积为 23mL 衬有聚四氟乙烯的微波酸消解弹内加压消化 30min。冷却后用 0.2% 硝酸将样品稀释到 15mL，转移到离心管中。若样品原来是液体，直接用 0.2% 硝酸将样品稀释。在 HGA-400 型石墨炉内程序升温使样品原子化，升温程序为：在

130℃干燥10s，在2 000℃灰化20s，在2 300℃原子化4s。用P-E 3030B原子吸收分光光度计在光谱通带0.7nm条件下测定Cu 324.7nm的吸光度，用标准曲线法定量，测得眼组织各部分的铜含量列于表5-11-8。

表5-11-8 眼组织各部分的铜含量(μg/g 干重)

组织	测定值	组织	测定值	组织	测定值
角膜	0.92±0.22	视网膜	1.81±0.46	视神经	1.54±0.41
眼球红膜	2.91±0.39	巩膜	2.19±0.87	玻璃体体液	0.53±0.15
眼球晶状体	1.29±0.39	脉络膜	2.40±0.68	水样玻璃状液	0.32±0.15

要获得可重复的测定结果，每一操作都必需非常仔细。在进行眼组织解剖时要倍加小心。在分析测试过程中，为了减小容量瓶对铜的吸附，所有的溶液均储存于聚乙烯容器中。所用器皿用洗涤剂和蒸馏水洗涤后，要在1%硝酸中浸泡24h，再用去离子水洗净，在干燥箱烘干。用后的器皿和工具要浸泡在0.25～0.5mol/L EDTA溶液中，以除去任何金属污染物。

(六)石墨炉原子吸收光谱法测定贻贝等生物组织中的铜[140]

以二乙基二硫代磷酸铵(DDPA)作为铜、镉和铅的选择性络合剂，流动注射吸附萃取与石墨炉原子吸收光谱联用测定贻贝(CRM 278)、单细胞蛋白(CRM 274)等生物标准物质中的铜、镉和铅 。

称取0.1g的生物标准物质，置于标准消解罐的聚四氟乙烯样品杯中，加入1.0mL硝酸，盖上有小孔的盖，在电热板上缓慢加热，直至冒烟。冷却后加入0.5mL高氯酸，将消解罐密封，在烘箱中于150℃加热8h。消解液转移到50mL容量瓶中，用去离子水稀释到刻度。

流动注射仪是Perkin-Elmer FIA S-200型，输送络合剂0.01%(M/V)DDPA的0.1mol/L硝酸溶液(pH=2)的Tygon泵管内径为0.76mm，输送试样和柱淋洗液泵管的内径分别为1.52mm和1.14mm，流速分别为2.2，8.7和7.4m L/min，输送有机淋洗剂用内径1.14mm的抗溶剂的硅橡胶管，流速为5.7mL/min。其它的管道均为内径0.35mm的PTFE管。锥形吸附萃取柱填充20mg粒径为40～63μm的十八烷基键合硅胶，用于分析物萃取和试剂纯化。连结试样与试剂之间的PTFE管要尽量的短(5cm)，以避免吸附损失和记忆效应。在pH=2，从酒石酸铵介质中能定量萃取铜，铁、钴、镍、锰和锌不被萃取。合适的萃取剂浓度是0.01%，使用乙醇为淋洗剂，在淋洗速度为5.7mL/min时，合适的淋洗时间是2～3s，可以获得最佳的检出限。以Pd(1μg/μL)为基体改进剂，用Perkin-Elmer 3030型原子吸收分光光度计测定，光谱通带0.7nm，测定波长Cu324.8nm。采用峰面积测量方式，氘灯校正背景，进样量是20μL，采用最大功率升温方式在热解石墨管内里沃夫平台上实现样品原子化。升温程序见表5-11-9。

表5-11-9 测定铜的升温程序

阶段	温度(℃)	升温时间(s)	保持时间(s)	Ar流量(mL/min)
1	90	1	34	300
2	1 100	1	19	300
3	2 500	0	5	0
4	2 650	1	4	300

当淋洗液收集于0.5mL试管中，盖好盖摇匀之后用GFAAS测定1μg/L Cu，相对标准偏差～2%。用生物标准物质对该法进行了检验，测定值与铜保证值相符。检出限为0.05μg/L，线性范围为0～5.0μg/L。该法也可用来测定生物样品中的镉和铅。

(七)阳极溶出伏安法测定人脑中的铜、铅、锌和镉[141]

由未经福尔马林浸泡的尸体上采取左嗄叶部位脑样，经蒸馏水、亚沸水洗涤后，在60℃烘干，捣碎成为粉末。取0.2～0.5g粉末脑样置于烧杯中，加入3mL浓硝酸和2mL浓硫酸，盖上表面皿。先在电炉上低温消解脑样，直至消解液呈无色透明并有白色浓雾出现，否则应继续加入少许浓硝酸进行消解。然后升温蒸发溶液至约0.5mL。冷却，加入1～2mL亚沸水，摇动，再蒸发至干。冷却后，用0.03mol/L $HClO_4$底液溶解残渣，转移到10mL容量瓶中，用亚沸水定容。移取1.0mL试液置于电解池中，加入9.0mL 0.03mol/L $HClO_4$底液，插入电极，通氮气5min，按表5-11-10所示的条件在JP3-1型示波极谱仪上测定Cu^{2+}，Pb^{2+}，Zn^{2+}，Cd^{2+}的2.5次半微分溶出伏安曲线，各金属离子的溶出峰电位分别为+0.07，-0.35，-0.57，-0.97V(vs.SCE)。用标准加入法定量。在5～100ng/mL浓度范围内，峰电流与金属离子浓度之间有良好的线性关系。测定Cu^{2+}，Pb^{2+}，Zn^{2+}，Cd^{2+}的相

对标准偏差分别为6.5%、10.5%、12.7%和3.1%，回收率分别为98.0%，94.0%，102.0%和104.0%。

表5-11-10　2.5次阳极溶出伏安法测定 Cu^{2+}，Pb^{2+}，Zn^{2+}，Cd^{2+} 的条件

被测元素	电积电位 (V)	终止电位 (V)	电积时间 (s)	静止时间 (s)	清洗时间 (s)
Cu、Pb、Cd	-0.950	+0.200	60	31	30
Zn	-1.200	-0.100	30	31	30

(八)质子激发X射线荧光法测定子宫肌瘤中的铜等

Yeh等用此法测定了子宫肌瘤中的镍、锰、铁、锌和铜等[111]。将采集子宫肌瘤、邻近肌瘤的组织和正常组织除水、除油和干燥后，用切片机切成厚4.0μm的薄片。以钇为参比元素，用2.0MeV质子束轰击样品，产生的X射线被与质子束垂直放置的高质量的锗探测器(HPGe)所探测。由探测器产生的信号送到多通道分析器，经分析处理后得到被测元素特征X射线的面积计数和样品中被测元素的浓度。已用所建立的分析方法测定了8例子宫肌瘤患者的子宫肌瘤和邻近肌瘤正常组织样品中镍、锰、铁、锌、铜、砷、溴、锶等痕量元素。发现所测元素在肿瘤组织中的浓度均比在正常组织中的浓度要低。有关详细情况参见第十节中的四(三)。

Hall等用1～5MeV质子束激发样品同时产生X射线荧光(PIXE)和γ射线荧光(PIGE)，测定了生物样品中的铬、铁、镍、铜等[166]。PIXE的优点是能同时测定从Na($Z=11$)到U($Z=92$)的各种元素，所需样品量和制备样品工作量很少，无试剂空白，但不能测定原子序数$Z<11$的轻元素和分析不同的同位素，而PIGE能分析原子序数$Z<11$的轻元素和同位素。将生物样品放置在液氮内冷冻干燥，研磨为很细的均匀粉末，搀入内标钇的乙醇溶液，压成直径为14mm的片，将片状样品粘在聚丙烯膜上，膜再固定在塑料载片上。在一大气压氦气中，受质子束辐照激发，同时产生X射线发射和γ射线发射。X射线由PGT Si(Li)探测器检测，γ射线由高纯PGT Ge探测器检测。经放大后的γ射线和X射线信号分别送到2048和4096通道分析器，由计算机解谱和计算。分析工作严格按照美国化学会环境化学数据采集和评价规范进行。测定的相对标准偏差≤7%。所建立的分析方法已用于产妇初乳、精子、卵胞液、胎儿组织、牙、骨、树年轮和苔藓中从锂到铀的多种元素的测定。详见第十二节中的四(四)。

五、钙化组织中铜的测定

(一)催化氧化动力学法测定指甲和人发中的铜[142,143]

在氨性介质中Cu(Ⅱ)-溴酚蓝-H_2O_2体系的催化反应为零级反应，反应的表观活化能为24.89kJ/mol。基于上面的催化反应特性，建立了测定人发和指甲中铜的方法。

用水洗涤头发和指甲样品后，用丙酮浸泡，再用蒸馏水清洗以除去外源污染，洗净的样品在烘箱内于60℃烘干。冷却后，称取0.5000g样品置于石英坩埚内，于低温炭化后，再在700℃灼烧。用4mL硝酸(1:6)溶解灼烧后的残留物，用0.1mol/L NaOH调节至中性后，转移到100mL容量瓶中，用去离子水定容。在两支具塞的25mL比色管中，分别依次加入0.8mL 0.001mol/L溴酚蓝，0.4mL 1.0mol/L NH_4OH，0.2mL 5% H_2O_2。在其中一支比色管中加入含Cu(Ⅱ)的试液，再用去离子水释稀到25mL，在另一支比色管直接用去离子水释稀到25mL，两支比色管同时放入水浴中加热7min(以秒表计时)。从水浴中取出，启开管塞，用流动的自来水冷却3min，立即加入1mL 20%六次甲基四胺溶液并摇匀以终止反应。从两支比色管分别移取一定量的试液于0.5cm吸收池中，以水为参比，在590nm处测定它们的吸光度。加有Cu(Ⅱ)的比色管内试液的吸光度为A，未加入Cu(Ⅱ)的试液的吸光度为A_0，计算两者吸光度之差$\Delta A=A_0-A$。铜浓度在0.2～1.0μg/25mL范围内与ΔA之间有线性关系，相关系数$\gamma=0.991$。方法的检出限为7.9×10^{-9}g/mL。若以产生相对误差10%为判别标准，1 000倍量的Na^+，K^+，NH_4^+，NO_3^-，SO_4^{2-}；500倍量的Ca^{2+}，Mg^{2+}，Sr^{2+}，Ag^+，PO_4^{3-}；400倍量的Pb^{2+}；300倍量的Cl^-，F^-；200倍量的Cd^{2+}，Zn^{2+}，Al^{3+}，Br^-；100倍量的Ni^{2+}，Bi^{3+}，Cr(Ⅵ)，I^-；50倍量的Co^{2+}，Cr^{3+}和10倍量的Mn^{2+}，Fe^{3+}不干扰测定。

冯素玲等用催化动力学法测定人发和指甲中的铜[144]。在pH=7.2硼砂-硼酸缓冲溶液中，Cu(Ⅱ)和三乙醇胺协同催化H_2O_2氧化还原型二氯荧光素的反应，该反应为假零级反应，表观反应速率常数$K=2.56\times10^{-3}$/s，基于上面的催化反应特性，建立了测定人发和指甲中Cu(Ⅱ)的方法。

用水洗涤头发和指甲样品后，用丙酮浸泡，再用蒸馏水清洗以除去外源污染，洗净的样品在红外灯下烘干。冷却后，称取 0.200 0g 发样或 0.020 0g 指甲样置于石英坩埚内，于低温炭化后，再在 700℃ 灼烧 30～60min。冷却后，用 9mol/L H_2SO_4 加热溶解灼烧后的残留物，转移到 10mL 容量瓶中，用去离子水定容。在两个 25mL 容量瓶中，分别依次加入 0.5mL 1.5×10^{-4}mol/L 三乙醇胺，6mL pH = 7.2 硼砂-硼酸缓冲溶液，1mL 5.0×10^{-4}mol/L 还原型二氯荧光素，在其中一个比色管中加入 2mL 含 Cu(Ⅱ)试液，再用去离子水稀释到 25mL，在另一支比色管直接用去离子水稀释到 25mL，两支比色管同时放入 50 ± 0.2℃ 恒温水浴中加热 16min。从水浴中取出容量瓶，在容量瓶中加入 0.5mL 1.0% EDTA 终止反应，从两支容量瓶中分别移取一定量的试液于吸收池中，用 506nm 辐射激发荧光，在 522nm 处测定含 Cu(Ⅱ)催化剂溶液的荧光强度 F，同时测定试剂空白的荧光强度 F_0，计算 $\Delta F = F - F_0$。在 5～120ng/25mL 范围内，ΔF 与试液中 Cu(Ⅱ)的含量有线性关系，相关系数 $\gamma = 0.999\ 2$。回收率为 95.2%～109%。方法的检出限为 0.083ng/mL。测定 40ng/25mL 的铜，相对标准偏差为 2.5%($n = 11$)。10^5 倍量的 Na^+，F^-，NO_3^-，ClO_3^-；10^4 倍量的 K^+，Mg^{2+}，Cl^-，Br^-，SO_4^{2-}，BrO_3^-；10^3 倍量的 Cd^{2+}，SiO_3^{2-}，As(Ⅲ)；500 倍量的 Ag^+，Hg^{2+}；100 倍量的 Ca^{2+}，Zn^{2+}，Ni^{2+}，Ge(Ⅳ)，Bi^{3+}，Mo(Ⅵ)，I^-；10 倍量的 Pb^{2+}，Cr^{3+}，Cr(Ⅵ)，Se(Ⅳ)，Sn(Ⅳ)，Zr(Ⅳ)，W(Ⅵ)；5 倍量的 Mn^{2+}，Fe^{3+} 不干扰测定。

(二)电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定骨中的铜等

Himansu 等用浓硝酸消解骨样，经预富集后用电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定骨中的铜等[81]。用电热蒸发法测定铜时，移取 5μL 试液置于石墨电极上，测量由等离子体激发的铜谱线。测定条件是：功率 0.55kW，冷却气流量 16L/min，辅助气流量 1L/min，气室载气流量 1L/min，观测高度 13.5～18.5mm，单色器狭缝宽度 50μm，干燥温度 100℃，干燥时间 10s，灰化温度 200℃，灰化时间 10s，升温速度 800℃/s，蒸发温度 2 100℃，蒸发时间 3s。通过预富集后进行测定的回收率为 95.8%～101.6%。用本法测定 IAEA H-5 标准物质，测定结果与保证值一致。详见第八节中的五(二)。

(三)石墨炉原子吸收光谱法测定骨中的铜等

Minoia 等在微波炉中用浓硝酸消解样品，以水稀释后，直接进样到热解管石墨炉中，用石墨炉原子吸收分光光度法测定了骨骼中的铜等[22]，详细的测定条件见第五节中的五(二)。方法的检出限为 0.050μg/g，回收率为 96.8%，相对标准偏差为 4.9%。

Tahán 等用石墨炉原子吸收光谱法测定骨中的铜、钒、铁、锌等[23]。在高压溶样罐内用浓硝酸消解样品，用去离子水稀释后测定铜。测定铜的进样量是 20μL，用普通石墨管在管壁上原子化，原子化的条件是：在 10s 内升温到 900℃，灰化 5s；再在 5s 内升温到 1 200℃，灰化 5s；原子化温度 2 200℃，原子化时间 5s。用氩气作保护气，原子化阶段停止通氩气。用氘灯校正背景，测量峰面积。测定铜的检出限为 0.3μg/L($3S_D$)，相对标准偏差≤3.0%。详见第五节中的五(三)。

(四)X 射线荧光法测定骨中的铜[145]

用宽带 X 射线激发样品，由于低能 X 射线在轻基体原子上的散射产生高背景，不适合于低原子序数基体中的痕量元素分析。使用钼管原级 X 射线源，配置一个钼箔作为次级 X 射线发生器，以产生的次级 X 射线激发样品。原级、次级荧光辐射及由样品产生的荧光，用装置在铝箱内的铝准直器进行准直校正。为阻止强的原级 X 射线照射到样品和探测器上，次级靶用一个 2mm 厚的铅板做成的盒子予以屏蔽。X 射线管的工作电压 34kV，电流 18～26mA。本仪器装置对某些元素的绝对效率为：Fe 2.9cps/μg；Ni 4.3cps/μg；Zn 6.4cps/μg；Pb 2.9cps/μg。

骨样由解剖的尸体采集，用不锈钢外科手术刀清除骨样上残留的组织，用蒸馏水洗净，在空气中干燥。干净的骨样固定在塑料支持物上铺开的 Formvar 箔上。用次级 X 射线激发样品，用 Si(Li)探测器(30mm × 2 × 2.5mm，在 5.9keV 的 FWHM 的 190eV)探测特征 X 射线，X 射线谱数据由多道分析器和计算机作进一步分析和处理。采用非线性最小二乘拟合法近似在各种背景上的特征 X 射线峰和高斯曲线，计算 X 射线强度，由获得的特征 X 射线峰强度和在 11 个通道(矩心及其左右各 5 个通道)上的散射峰强度输入到计算机，用于定量分析。

已知康普顿(Compton)散射强度正比于样品质量，而与原子序数 Z 的关系很小。根据由已知质量、厚度和具有被分析实际样品平均原子序数的样品所得到的校正曲线，可以确定任何样品的质量。对于水溶液($NaCl$，NaAc，$CaCl_2$，KH_2PO_4)和已知密度的片状样品，平均原子序数 $\overline{Z}$ 可以按下式计算

$$\overline{Z} = [\log(C/R) - 2.526]/(-0.22)$$

式中，C—康普顿散射峰强度；R—雷莱(Rayleigh)散射峰强度。

如果在样品基体内至少有一个元素($Z>15$)的特征 K_i 强度能够被检测，且样品对特征 X 射线有强烈的吸收(即厚靶)，则样品中元素的浓度 W_i 可按下式计算

$$W_i = I_i^{meas}\chi(E_i)\rho d/(K_i m_i)$$

式中，I_i—特征 X 射线峰强度；ρd—样品厚度(g/cm^2)；K_i—对元素 i 的探测效率(cps/μg)，由分析在 Mylar 膜上的已知组成样品预先测定；m_i—样品质量(g)；$\chi(E_i)=\mu(E_0)\mathrm{cosec}\psi_1+\mu(E_i)\mathrm{cosec}\psi_2$，$E_0$—入射 X 射线能量($\psi_1=\psi_2=45°$)。

若令样品有效面积为 $P_{eff}(cm^2)$

$$P_{eff} = I_i^{meas}\chi(I_i)/(K_i W_i)$$

已知 P_{eff} 和根据康普顿散射强度 C 和样品质量 m 的关系曲线 $m=f(C)$ 求得的 m_s，用迭代法可以求出样品有效厚度。

根据痕量元素特征 K_α 和 L_αX 射线的净强度，可以计算其在样品中的浓度

$$W_i = I_i^{meas}t_i G/(\mathrm{Eff}_i F m_s)$$

式中，t_i—对特征 X 射线能量 E_i 的吸收校正因子；G—几何因子；F—与辐照条件有关的因子；Eff_i—效率(C/μg)，由分析标准样品得到。

骨基体是羟基磷酸钙，钙和磷的浓度大致是已知的，通过预先的实验知道，耳骨样品对于所研究元素的特征 X 射线有强烈的吸收(即厚靶)，因此，可以用上述方法来计算质量和样品有效厚度。

用国际原子能委员会的 No5 发样和 H5 动物骨样标准物质对所提出的分析方法进行了检验，除了铁由于在样品处理过程中的玷污使测定值与保证值相差较大之外，其它元素铜、硫、钾、钙、镍、锌、银、汞、硒、铅、溴和锶的测定值与保证值在实验误差范围内是一致的。各元素的检出限分别为：铜 0.5、硫 31、钾 15、钙 13、铁 0.7、镍 0.6、锌 0.6、银 0.3、汞 0.6、硒 0.3、铅 0.6、溴 0.4 和锶 0.3μg/g。

第十二节 痕量锌的测定

一、引言

Zn 具有 $3d^{10}4s^2$ 的电子构型，其 3d 电子壳层已充满，且 s 电子和 d 电子的电离势之差较大，通常只失去 s 电子而成 +2 氧化态，不存在 Zn(Ⅱ)以外的其它氧化态，但它能形成类似于过渡金属的络合物。Zn^{2+} 无色，其一般化合物也无色，Zn(Ⅱ)没有空缺的 d 轨道和 d-d 电子跃迁，故含锌酶没有可见吸收光谱。锌离子是一个十分重要的络合物的中心离子，对含硫配体有很强的亲和性。锌在人体内各部位的含量范围见表 5-12-1。

表 5-12-1 锌在人体内各部位的含量范围

物质	全血	血清	尿	唾液	脑脊液	骨①	牙①	指甲①
含量(mg/L)	4.34~7.5	0.67~1.83	0.193~2.04	0.003 6~0.051	0.24~1 250	50~265	50~700	73~304
物质	心脏	肺	肝	脾	肾	胃	脑	皮肤
含量(μg/g)	19.3~2 800	10~2 200	31~7 200	20~1 900	0.18~6 000	74.2~127.4	5.63~1 200	13~1 000

①单位为 μg/g。

二、人发中锌的测定

(一)光度法测定人发中的锌[146]

称取 0.5~1.5g 发样置于小烧杯中，加入海鸥洗涤剂浸泡 30min，并不断进行搅拌，除去头发上的污物，先用温热的自来水洗净洗涤剂，再用温热的去离子水冲洗 3 次。加入 HNO_3 和 $HClO_4$(5+1)混酸，放置 0.5~1h，将盛有发样的烧杯移至电热板上，低温加热，待发样完全消解后，提高消解温度(<100℃)，至冒净白烟和消化液变为无色。冷却后，用去离子水冲洗烧杯内壁，溶解烧杯内的固体物，用氨水调节 pH=4~5，将溶解液转入 50mL 容

量瓶中定容。移取 5mL 试液于 50mL 容量瓶中，加入 5mL pH = 9 KH_2PO_4-$Na_2B_2O_7$ 缓冲溶液，2mL 0.13% 锌试剂溶液，用不含锌的去离子水定容，摇匀。显色 5～10min（颜色稳定 1h 以上），以试剂空白为参比，在 1cm 吸收池中，用 72 型分光光度计于 620nm 测定吸光度 A。锌浓度在 10～50μg/25mL 范围与吸光度 A 具有良好的线性关系，$\gamma = 0.9999$。回收率为 98%～100.5%。用此法测定了正常人和皮肤病患者的发锌值为 132.7～450.0μg/g，与原子吸收法的测定值彼此符合。

在 pH = 8.5，Zn^{2+} 与 1-(5-溴-2-吡啶偶氮)-2-萘酚-6-磺酸（简称 5-Br-PAN-S）生成 1∶2 红色配合物，在 569nm 有最大吸收，表观摩尔吸光系数为 4.8×10^4 L/mol·cm。陈见荣等利用这一反应测定了人发中的痕量锌[147]。

采集的发样依次用丙酮和洗洁精洗涤，再依次用自来水、去离子水洗净洗涤精，烘干备用。准确称取 0.500g 发样置于 50mL 烧杯中，加入 4mL HNO_3，1mL $HClO_4$，放置在电热板上加热消解发样，至冒净白烟和蒸发至近干。冷却后，用去离子水溶解烧杯内的固体物，转移到 50mL 容量瓶中，用去离子水定容，摇匀。取一定量的试液于 25mL 容量瓶中，依次加入 1.0mL 混合掩蔽剂溶液（100mL 水溶液中含 5g 氟化钾，1g 三乙醇胺，0.4g 六偏磷酸钠和 2g α-氨荒丙酸），2.0mL 0.05% 5-Br-PAN-S 水溶液，2.5mL pH = 8.5 的 0.1mol/L 硼砂-盐酸缓冲溶液，用去离子水定容。摇匀之后，在 1cm 吸收池内，以试剂空白为参比，用 721 型分光光度计或 P-E LAMBDA-17 型紫外可见分光光度计在 568nm 处测定溶液的吸光度。显色溶液至少可稳定 2h。Zn^{2+} 浓度在 0～1.2μg/mL 范围内遵从比尔定律。测定锌的平均相对标准偏差为 0.62%。

100mg 的 K^+，Na^+；5mg 的 Mg^{2+}；1mg 的 V(Ⅴ)；0.5mg 的 Cr(Ⅵ)；0.2mg 的 Al^{3+}；0.1mg 的 Mo(Ⅵ)，Ga^{3+}，In^{3+}，Ge(Ⅳ)；0.05mg 的 Ca^{2+}；0.005mg 的 Pb^{2+}，Mn^{2+}，Cd^{2+}，Fe^{2+}；0.001mg 的 Cu^{2+}，Ni^{2+}，Fe^{3+}；5mg 的 Cl^-，NO_3^-，ClO_4，SO_4^{2-}，PO_3^{3-} 在不加掩蔽剂时不干扰 20μg Zn 的测定。在有掩蔽剂存在下，存在高达 2mg 的 Al^{3+}；1mg 的 Fe^{3+}，Ca^{2+}；0.1mg 的 Cd^{2+}；0.05mg 的 Pb^{2+}，Mn^{2+}，Fe^{2+}，Cu^{2+}；0.10mg 的 Co^{2+} 也不干扰 20μg 锌的测定。

郭忠先等基于在乳化剂 OP 存在下，Zn^{2+} 与 2-羟基-3 羧基-5-磺酸基苯重氮氨基偶氮苯（HCSDAA）形成 1∶2 配合物，在 520nm 处有最大吸收，表观摩尔吸光系数为 1.66×10^5 L/mol·cm。基于这一反应建立了测定人发中锌的方法[148]。

准确称取适量的洁净干燥的发样置于 50mL 烧杯中，加入 10mL 浓 HNO_3，放置在电热板上低温消化，至消化液近干时，多次滴加 H_2O_2，分解过量的 HNO_3，继续加热完全分解 H_2O_2。用 3mL 1mol/L HNO_3 溶解烧杯内的固体物，用 NaOH 调节溶液至弱酸性，转移到 100mL 容量瓶中，用去离子水定容，摇匀。移取一定量的试液于 10mL 比色管中，依次加入 1.0mL 1% OP 乳化剂溶液，1.8mL 0.04% HCSDAA 乙醇溶液，2.5mL pH = 11.0 的 0.05mol/L 硼砂-NaOH 缓冲溶液，用去离子水稀释至刻度，摇匀。显色迅速，显色稳定时间为 30min。试剂加入的顺序对显色时间和显色强度有影响。有 1cm 吸收池中以试剂空白为参比，用 721 型分光光度计于 520nm 测定显色溶液的吸光度。Zn^{2+} 浓度在 0～0.3μg/mL 范围内遵从比尔定律，相关系数 $\gamma = 0.9996$。测定人发中的锌，回收率为 93.0%～98.0%，2 000μg/mL 的 K^+，Na^+，NH_4^+，SO_4^{2-}，NO_3^-，CO_3^{2-}，PO_4^{3-}，F^-，Cl^-，Br^- 和 I^-；200μg/mL 的 Mg^{2+}，Ba^{2+}，Sr^{2+}；100μg/mL 的 Tl^+；50μg/mL 的 Ca^{2+}，Cr(Ⅵ)；30μg/mL 的 Mo(Ⅵ)；20μg/mL 的 Te(Ⅳ)，Al^{3+}，Pb^{2+}，Mn^{2+}；10μg/mL 的 Fe^{3+}，Co^{2+}，V(Ⅴ)；5μg/mL 的 Hg^{2+}，Pb^{2+}，Ag^+；3μg/mL 的 Bi^{3+}；2μg/mL 的 Cu^{2+}，Ni^{2+}，Tl^{3+}；0.5μg/mL 的 Cd^+ 均不干扰 0.2μg/mL 锌的测定。加入 1mL 2% 硫脲，可消除 50μg/mL 的 Cu^{2+} 和 20μg/mL Hg^{2+} 的干扰。

Yang Wei-feng 等用分光光度法测定人发中的锌[149]。在 pH = 10.6，在非离子型表面乳化剂对-辛基聚乙二醇二苯醚（OP）存在下，锌与邻-羟基苯二偶氮胺基偶氮苯（HDAA）生成 1∶3 橙红色络合物。该络合物 525nm 有最大吸收，摩尔吸光系数为 $\varepsilon = 1.50 \times 10^5$ L/mol·cm。显色溶液至少可稳定 24h。OP 的存在可提高显色反应的灵敏度。

将长约 1cm 的头发样品置于 100mL 烧杯中，加入足够量的 1% 洗涤剂溶液，在 60℃ 浸泡 30min。倾去洗涤剂溶液，再用蒸馏水洗涤发样，洗至泡沫完全消失。再用丙酮浸泡 2h，倾去丙酮，用蒸馏水洗涤 3 次，在 120℃ 干燥 90min。将干燥后的发样保存在干燥器中。称取 0.2g 洗净和干燥好的发样置于 100mL 烧杯中，加入 5.0mL 浓硝酸，在低温加热消解发样。将消解液蒸发至约 1.5mL，此时的消解液呈橙黄色。冷却后分批加入 30% 过氧化氢，每次加入 1mL，加热破坏多余的硝酸，直至消解液变为无色。将消解液转移到 50mL 容量瓶中，用蒸馏水定容。摇匀。从中移取 1mL 消解试液置于 25mL 容量瓶中，加入 1～2 滴 2mol/L 盐酸，2mL 1% 酒石酸钠钾，5mL pH =

10.6 硼酸-硼酸钠缓冲溶液，2.5mL 5%乳化剂 OP 和 2.5mL 0.02% HDAA 溶液，用水稀释到刻度，将溶液摇匀。以试剂空白为参比，用 1.0cm 吸收池在 525nm 测定显色溶液的吸光度。锌浓度 0～13μg/25mL 范围内，吸光度与浓度的关系遵从比尔定律。回收率为 99.92%～101.2%。

若以引起吸光度变化 5% 为判断干扰存在的判据，测定 5μg 锌时，各干扰离子允许存在量分别为：45 000μg Na^+ 和 K^+；10 000μg Cl^-，NO_3^- 和 SO_4^{2-}；1 000μg Mg^{2+}；500μg 磷酸根；300μg 硅酸根；150μgAl^{3+}；100μgCa^{2+}，Sr^{2+}，Bi^{3+} 和 V(Ⅴ)；80μg Hg^{2+}；50μg Pb^{2+}；25μg Co^{2+}；20μg Cu^{2+}，Fe^{2+} 和 Cd^{2+}；10μg Ni^{2+} 和 W(Ⅵ)；8μg Mn^{2+}；5μgMo(Ⅵ)。

(二)双显色光度法同时测定人发中的锌和钙[150]

Ca-CPA Ⅲ(偶氮氯膦Ⅲ)配合物在 673nm 有吸收，$\varepsilon_{673nm}=2.2\times10^4$L/mol·cm，Zn-$TTPS_4$(α、β、γ、δ-四(对磺基苯)卟啉)配合物在 421nm 有吸收，$\varepsilon_{421nm}=4.3\times10^5$L/mol·cm，Ca-CPA Ⅲ配合物在 421nm 稍有吸收，在 448nm 有等吸收点，当有大量钙存在时，可用双波长法消除钙的干扰。基于上述钙和锌的显色特性，以 CAPⅢ和 $TTPS_4$ 作为双显色剂，在 pH=4.5 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液中，用焦磷酸钠、硫脲作掩蔽剂消除铁、铜干扰，建立了直接同时测定人发中锌和钙的方法。

将人发置于小烧杯中，加入 20～30mL 2% 海鸥洗涤剂，不断进行搅拌，除去头发上的污物，先用温热的自来水洗净洗涤剂，再用温热的去离子水冲洗 4～5 次，沥干后，将盛有发样的烧杯放入烘箱内于 80～90℃ 烘干 2～3h。称取约 0.1g 的发样置于石英或铂坩埚中，放入马福炉中，先在 350℃ 灰化 1h，再升温至 650℃ 灼烧至无黑色。取出坩埚，冷却后用 0.5mL HCl(2+1)温热溶解灰分，用水将溶解液转入 50mL 容量瓶中并定容。移取 5mL 试液于具塞比色管内，加水至 20mL。加入 pH=4.5 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液，0.2mL 6% 焦磷酸钠溶液，0.2mL 2% 硫脲溶液，摇匀。再准确加入 1.00mL 0.02% $TTPS_4$ 溶液和 5.00mL 0.06% 偶氮氯膦Ⅲ(CPA Ⅲ)溶液。放置在沸水浴中，在 3～4min 内使水浴沸腾并保持 2min。将样品从水浴中取出，并迅速用冷水冷却，用水稀释至 50mL，摇匀，放置显色 40～50min，以试剂空白为参比，在 1cm 吸收池中，于 673nm 测定钙的吸光度 A，于 421nm 和 448nm 测定锌的吸光度差值 $\Delta A=A_{421nm}-A_{448nm}$。钙浓度在 0～40μg/50mL 范围与吸光度 A 具有良好的线性关系，锌浓度在 0～4μg/50mL 范围与吸光度 ΔA 具有良好的线性关系。人发中的 K^+，Na^+，P，Si；5μg 的 Mg^{2+}，Mn^{2+}；2μg 的 Fe^{3+}，Cu^{2+}，Pb^{2+}；1μg 的 Al^{3+}，Ti^{4+} 不干扰测定。Fe，Cu 与 $TTPS_4$ 虽反应灵敏，但加入焦磷酸钠和硫脲掩蔽剂可以消除它们的干扰。

(三)电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定人发中的锌和铜[151]

用一个直接进样插入装置(DSID)，将探针沿轴向插入等离子体中心直接分析固体样品的方法，称为 DSID-ICP 法。直接分析固体样品的优点是用样量少，样品易于保存，不需化学预处理，避免了玷污和可能的挥发损失。缺点是样品不均匀性的影响大，制备标准样品困难。

表 5-12-2　DSID-ICP 法测定锌和铜的条件

入射狭缝宽度(mm)	0.138	氩冷却气流量(L/min)	18
出射狭缝宽度(mm)	0.224	辅助气流量(L/min)	1.4
狭缝高度(mm)	10	入射功率(kW)	2.0
观测高度(mm)	18	反射功率(W)	<5
探针插入高度(mm)	5	频率(Hz)	27.12
Cu 分析线(nm)	324.8	Zn 分析线(nm)	213.9

发样采自三个人理发剪下来的头发，称取 3g 发样，按照国际原子能委员会推荐的操作，先用 125mL 分析纯丙酮洗涤 10min，除去表面污染物，再用去离子水洗三次，每次 125mL，最后再用丙酮洗涤，在室温下放置过夜干燥。将干燥后发样剪成长约 1cm 长的小段。准确称取一定量的发样置于已净化的深孔电极内。电极插入等离子体中，用电感耦合等离子体(ICP)光源激发，用 Jarrel-Ash 1m 光栅(1 200 条/mm)原子发射光谱仪测定锌和铜的原子光谱。测定条件见表 5-12-2，DSID-ICP 法的进样装置示意图见图 5-6。

DSID-ICP 法测定固体发样中 Zn 和 Cu 的检出限分别为 0.4 和 0.2μg/mL，相对标准偏差分别为 33% 和 11%。DSID-ICP 法用于测定固体发样中的铅、镉、汞和砷，检出限分别为 2.7，1.5，3 和 10μg/mL。

未装发样的深孔电极插入等离子体中进行净化后，在分析线的两侧是很平的基线信号，可以不必校正背景。用 DSID 装置分析溶液样品，相对标准偏差可以达到 3%，测定固体发样中锌和铜的相对标准偏差较大，是由于锌

和铜在头发中沿长度分布的不均匀性引起的，因此，取样时要予以充分的注意。增加取样量，等离子体能使样品完全蒸发进入观测区，则可以进一步改善方法的检出限。

(四)火焰原子吸收法测定人发中的锌、铜、铁、锰等[152]

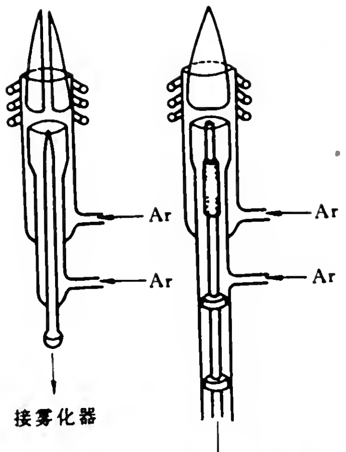


图 5-6 DSID-ICP 法的进样装置示意图

用不锈钢剪刀将发样剪成约 0.5cm 长的小段，放入 100mL 小烧杯中，用 30～40mL 温热的 1% 海鸥洗涤剂浸泡 20min，用温水以倾洗法洗涤 3 次，再用去离子水洗涤 3 次，然后在烘箱中于 80～90℃ 烘干备用，准确称取 0.100 0g 洗净和干燥好的发样，置于 50mL 聚四氟乙烯坩埚中，加入 6mL 硝酸，1mL 高氯酸，盖上坩埚盖，先在电热板上低温消解发样，待剧烈的反应过后再升高温度消化发样，直至冒白烟，取下坩埚盖，稍冷后，加少许含 0.2% $SrCl_2$ 的 2% HCl 溶液溶解残留物，再用这种含锶的 HCl 将试样定量转移到 10mL 具塞比色管中定容。或用干法消化发样，准确称取 0.1000g 洗净和干燥好的发样，置于 20mL 用 20% 硝酸浸泡过和洗净的瓷坩埚中，在马福炉内敞开炉门缓慢升温到 480℃，灰化 4h，再升温到 500℃ 分解发样 1h，取出坩埚，稍冷后，加少许含 0.2% $SrCl_2$ 的 2% HCl 溶液加热溶解残留物，再用这种含锶的 HCl 溶液将试样定量转移到 10mL 具塞比色管中定容。在日立 180-80 塞曼原子吸收分光光度计上，用火焰原子吸收光谱法测定 Zn, Cu, Fe, Ca, Mg, Mn，测定条件列于表 5-12-3。

测定锌、铁、镁的线性范围为 0.30～3.0μg/mL，测定铜、锰的线性范围为 0.10～1.00μg/mL，测定钙的线性范围为 2.0～20.00μg/mL。加标回收率为 96%～100.6%。

表 5-12-3 火焰原子吸收法测定 Zn, Cu, Fe, Ca, Mg 和 Mn 的条件

元素	波长 (nm)	灯电流 (mA)	光谱带宽 (nm)	燃烧器高度 (mm)	乙炔压力 $(kg/cm)^2$	空气压力 (kg/cm^2)
Zn	213.8	5	1.3	7.0	0.20	1.6
Fe	243.3	7.5	0.4	7.5	0.30	1.6
Cu	324.8	5	0.4	7.5	0.20	1.6
Mn	279.5	5	1.3	7.0	0.25	1.6
Ca	422.7	5	1.3	7.5	0.35	1.6
Mg	285.2	5	1.3	7.5	0.20	1.6

(五)示波极谱法测定人发中的锌、铜和铁[153]

准确称取洗净和干燥的发样 0.1002g 置试样于 50mL 锥形瓶中，加入 5mL 硝酸和 0.5mL 高氯酸，在电热板上加热微沸消解发样，至不再冒白烟为止。将锥形瓶从电热板上取下，冷却后，加入 5mL 去离子水，再在电热板上低温加热赶尽酸烟，冷却后残渣呈白色。加入 8.5mL 去离子水溶解白色残渣，1.5mL KOH-乙二胺-三乙醇胺混合底液，保持浓度分别为 1.5%KOH，1.5% 乙二胺和 0.5% 三乙醇胺，混匀。放置 10min 后，在 JP-2 型极谱仪上，采用三电极系统，在原点电位 -0.30V(vs. SCE)处测量铜的一次导数波的波高，在 -0.90V(vs. SCE)处测量铁的一次导数波的波高，在 -1.30V(vs. 6SCE)处测量锌的二次导数波的波高。三者的峰电位分别为 -0.61V、-1.05V 和 -1.52V。采用标准曲线法定量，测定锌的线性范围为 1.0～100.0μg/L，测定铜的线性范围为 0.5～100.0μg/mL，测定铁的线性范围为 0.5～20.0μg/mL，相关系数 γ 分别为 0.999 9、0.996 1 和 0.996 0。回收率对锌、铜和铁分别为 96.8%～100.5%、95.0%～101.3% 和 98.5%～103.0%。测定的相对标准偏差($n=20$)分别为 5.62%、4.40% 和 9.95%，4.0μg 锰不干扰 2.0μg 铜的测定，头发中的其它元素含量低，不干扰测定。

(六)阳极溶出伏安法测定人发中的锌和铜[154]

在离枕 0.5～0.8cm 剪取发样，用蒸馏水清洗 3 次，在乙醇中浸泡 1h，再用 1% 的小鸭牌洗涤剂洗涤 3min，蒸

馏水多次冲洗,除去发样的外源污染。在120℃烘90min。称取烘干后的发样0.1g置于15mL石英坩埚中,加入0.5mL硝酸,盖上坩埚盖,放置过夜。再在电热板上于80℃保温一定的时间,直至无黄烟放出。放置冷却后,沿坩埚内壁加入1mL高氯酸,盖上坩埚盖,在130℃加热,直至溶液变得无色透明。取下坩埚盖,蒸干高氯酸。加入20μL高氯酸和5mL水,在70℃加热20min,再转移到电解池中,用氮气除氧后,在电磁搅拌器不断搅拌下,在79-1型伏安仪上用E-410型悬汞电极于-1.20V富集1min,静止30s,以50V/s的速度扫描获取锌的溶出峰。再在-0.90V富集5min,静止30s,以50V/s的速度扫描至+0.35V,获取铜、铅和镉的溶出峰。用标准加入法定量。对铜、铅和锌在0.1~1000ng/mL,对镉在0.1~100ng/mL范围内,被测元素含量和溶出峰高呈线性关系。回收率对铜、铅、镉和锌分别为98%、102%、100%和95%。

(七)同步辐射X荧光法测定人发中的锌、铜、钙和锶[155]

将人发样品放置在可三维移动的样品台上,用北京正负电子对撞机产生的同步辐射照射样品,产生的X射线荧光由Si(Li)半导体探测器探测,输出信号由ORTECS-5000谱仪分析和记录。通过用常规标准样品在大入射束的条件下对测量系统进行相对刻度,然后缩小入射束截面,用两金属薄膜标准参考物质SRM-SS不锈钢和SRM-Cu对相对刻度曲线进行绝对标定,由此可以获得每个测量点的微量元素表面密度。与此同时,基于对主要由轻元素组成的生物样品在17~20keV的X射线能区中没有明显的X射线峰,其康普顿散射强度和样品质量成正比,将这一能区的散射计数求和,则可以推算出测量点的样品质量。根据每个测量点的微量元素的表面密度和质量可以计算微量元素的含量。用此法测定了产妇单根头发中微量元素沿长度的分布。在产妇分娩后的第一天取发样,按常规方法清洗除去头发的外源污染,样品放置在可三维移动的样品台上,沿长度方向进行扫描分析,每隔5mm测定一次,总共测定了93mm,获得了产妇头发中微量元素锌、铜、钙和锶沿长度的浓度变化。按人发的正常生长速度为9mm/4星期,由此可以推算产妇在怀孕期间体内微量元素的动态变化,测定的结果表明,随着怀孕月份的增加,钙和锶的浓度有所下降,后期钙浓度又有所增加,而锌、铜浓度无明显变化。这一实验结果有助于了解孕妇体内微量元素的营养状况,为指导孕妇在怀孕期间的营养供应提供了依据。

三、体液中锌的测定

(一)光度法测定血清中的锌[156]

吡啶偶氮间苯二酚(PAR)与锌生成有色配合物,水合氯醛可选择性地促进锌的呈色反应,在试剂中加入胍后该反应可直接用于血清锌的测定。PAR与其它金属的显色反应可用氰化物加以抑制。

取四支试管分别用于放置测定溶液、测定空白、标准溶液和试剂空白溶液,在四支管中分别加入0.2mL血清、0.2mL 15.3μmol/L的锌标准溶液和0.2mL去离子水,再在四支管中各加入1.0mL胍应用液(28.6g盐酸胍和1.21g三羟甲基氨基甲烷,溶于40mL去离子水中,加入75g氰化钠和0.25g抗坏血酸,用水稀释到50mL),0.10mL 5mmol/L吡啶偶氮间苯二酚溶液和0.05mL水合氯醛,混匀后静置5min,在1cm吸收池中,以试剂空白管为参比,在500nm处测量各管内溶液的吸光度。按下式计算血清锌C(μmol/L)

$$C=\frac{A-A_0}{A_B}\times 15.3$$

式中,A—测定管溶液的吸光度;A_0—测定空白管溶液的吸光度;A_B—标准管溶液的吸光度;31.4—换算系数。

(二)胶束增敏荧光光度法测定人血中的锌[157]

基于溴化十六烷基三甲胺(STM AB)对8-羟基喹啉-5-磺酸(H_2QS)荧光配合物的增敏作用,用荧光光度法测定血样中的锌。取家兔耳静脉血2.5mL,分离血清。移取血清0.5mL置于10mL容量瓶中,加入0.4mL 5.0×10^{-4}mol/L 8-羟基喹啉-5-磺酸和0.4mL 1.9×10^{-2}mol/L溴化十六烷基三甲胺,用pH=6.54醋酸铵缓冲溶液定容。放置10min后,在RE540型荧光计上,在1cm荧光池中以试剂空白为参比,以406nm为激发波长,测定512nm波长的荧光强度。锌浓度在0.04~0.4mol/L范围内,与荧光强度呈线性关系,$\gamma=0.9992$。平均回收率为99.4%,测定0.602mol/L的锌,相对标准偏差为3.3%。

(三)电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定人血清中的锌、铁、铜等[158]

移取血清试样2.0mL或称取适量血清冻干粉,置于小烧杯中,加入3mL硝酸,滴加高氯酸0.5mL,盖上表面皿,在温控电炉上低温加热消解样品,消解液变为透明后,移去表面皿,提高消解温度,至高氯酸冒白烟后停止加热。将消解液转入10mL容量瓶中,用水稀释至刻度。用Jarrell-Ash ICP 9000(N+M)型等离子体直读光谱仪进

行测定。测定条件是：射频发生器的入射功率1.1kW，反射功率低于5W，等离子体氩冷却气流量18L/min，辅助气流量点火时是1.5L/min(点燃后关闭)，雾化气流量0.4L/min(压力0.206Pa)，观测高度16mm，进样速率1.5L/min，积分时间多道型为10s，扫描型各元素分别为2s。测定线波长为Zn 213.858、Fe 259.940、Cu 324.754nm等。消解液中含钠量约0.6mg/mL，为消除钠对测定的影响，在配制的标准溶液中亦加入同样量的钠。测定时，用GBW-09131牛血清标准物质进行质量控制。用此法同时测定了血清中的锌、铁、铜、钙、镁、钾、钠、磷等。

(四)火焰原子吸收光谱法测定血球和血浆中的锌

佟淑娟等用微量进样技术测定了血球和血浆中的锌[159]。按常规采集血样，置于具塞试管中，加入抗凝剂，以2 500r/min的转速离心分离10min，移取上层淡黄色透明血浆清液，用去离子水稀释10倍，用作测定血浆中锌的试样。下面的沉淀用生理盐水洗涤5次，用去离子水稀释100倍，用作测定血球中锌的试样。移取一定量试样于10mL容量瓶中，加入0.5mL 0.7% NaCl溶液作为基体改进制，用去离子水稀释到刻度。用WYX-402型原子吸收分光光度计，采用微量进样技术测定锌，进样量为300μL。按下面的条件进行测定：测定波长213.9nm，灯电流2mA，乙炔流量50L/h，空气流量400L/h，燃烧器高度5mm，标尺扩展9。测定血球锌的平均回收率为97.9%，相对标准偏差为3.4%。测定血浆锌的平均回收率100.8%，相对标准偏差为3.3%。

师长宏等用脉冲进样技术火焰原子吸收光谱法测定了血清中的结合态与非结合态锌[160]。采集新鲜的血清样品1mL置于0.5mL离心试管中，加入4mL饱和硫酸铵溶液，混匀，使蛋白失去表面水化层而析出，以4 000r/min转速离心分离20min，沉淀用于测定与蛋白结合的锌，上清液用于测定非结合态锌。测定在日立180-80型塞曼原子吸收分光光度计上进行，测定条件是：光谱通带宽度1.3nm、灯电流10.0mA、燃烧器高度7.5mm、乙炔压力0.20kg/cm^2、空气压力1.60kg/cm^2。进样体积200μL。塞曼效应扣除背景。锌浓度在0～0.7μg/mL范围内符合比尔定律。加标回收率为95.5%～103%。测定的相对标准偏差为2.7%～7.2%($n=7$)。

测定30例正常人血清的结果表明，血清中总锌为0.769～1.247μg/mL，其中与蛋白结合的锌占(81.95±9.55)%。发现冠心病人血清总锌量基本上不变，而结合锌明显升高，在胃癌病人血清中，总锌和结合锌量都降低。

(五)石墨炉原子吸收光谱法测定血清、血浆和全血中的锌[161]

取血清、血浆50μL和全血25μL放置于烧杯中，加入1 200μL稀释剂(0.1mol/L NH_4NO_3 + 0.1% $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ + 0.2%(W/V) TritonX-100的混合液)，混合均匀。进样量为5μL，样品在L'vov平台上原子化。在下述的条件下进行测定：干燥温度110℃，升温和保持时间分别为10s和25s；灰化温度700℃，升温和保持时间分别为20s和15s；原子化温度2 100℃，最大功率升温，原子化时间为3s；除残温度2 500℃，升温和保持时间分别为1s和3s；氩气流量300mL/min，原子化阶段停气。加入基体改进剂可使灰化温度由400℃提高到700℃。测定的相对标准偏差对血清、血浆和全血分别为1.9%、1.8%和2.1%($n=7$)。

张晓光等用原子吸收光谱法测定了视网膜脱离伴高度近视病人血清中锌、铜含量[162]，采样器具用10%硝酸浸泡24h，去离子水清洗干净，并经干燥和消毒，采集病人清晨空腹静脉血2mL，在室温下静置2h后，以3 000r/min的速度离心分离3min，吸取上清液置于塑料管中，放于-70℃的冰箱中保存待用。移取0.1～0.3mL血清于小烧杯中，用去离子水稀释至3mL，摇匀。用P-E 403型原子吸收分光光度计在仪器最佳工作条件下测定锌和铜的吸光度。用标准曲线法定量。测定结果表明，在95%的置信度下，视网膜脱离伴高度近视病人血清中锌含量为(25.59±5.8)μmol/L，显著地高于正常人的血锌含量(2.11±6.85)μmol/L，而血清铜含量变化无统计意义。

(六)微分电位溶出法测定血清和人发中的锌、铜、铅和镉[163,164]

在盛有底液(一滴1mol/L HCl + 1.5mL 2mol/L NH_4Cl + 8.5mLH_2O，pH = 2.6)的50mL电解池中，移取血清样品置于底液中，以玻碳电极为工作电极，饱和甘汞电极为参比电极，铂电极为对电极，在DPSA-2型微分电位溶出仪上，在转速2 000r/min时进行电解富集，对铜、铅、镉和锌的富集电压分别为-0.9V，-1.1V，-1.1V和-1.3V，富集时间分别为90，80，300和80s，搅拌时间分别为60，60，260和60s。

先在0.002 5mol/L HCl-0.3mol/L NH_4Cl的底液中，溶液pH = 2.6，依靠溶液中溶解的的氧作氧化剂，在静止的条件下氧化溶出，连续测定铜、铅、镉，再在底液中加入0.6μg Ga^{3+}(消除铜对测定锌的干扰)，0.3mL 2mol/L NH_4F，补加1.5mL 2mol/L NH_4Cl，将溶液释稀一倍后再测定锌。铜、铅、镉和锌的溶出峰电位分别为-0.20V，-0.46V，-0.67V和-1.02V。在预先调节电解电压和时间、搅拌时间、上下限电位、仪器灵敏度及电极转速到

所选定的值，启动程序，仪器自动完成电解富集、氧化溶出，显示溶出曲线，扣背景，打印峰高和峰电位等。铜用标准曲线法定量，铅、镉和锌用标准加入法定量。血清中的铁、锰等不干扰测定。铜、铅、镉和锌的平均回收率分别为93.3%，97.5%，101.3%和93.3%。

(七)双波长分光光度法测定尿液、血清和人发中的锌和铜[7]

在pH=9时，Cu^{2+}，Zn^{2+}与4-(2-吡啶偶氮)萘酚(PAN)和OP乳化剂形成Cu^{2+}-PAN-OP、Zn^{2+}-PAN-OP络合物，它们的最大吸收波长均在558nm，表观摩尔吸光系数分别为$\varepsilon_{Zn}=3.76\times10^4$L/mol·cm和$\varepsilon_{Cu}=3.15\times10^4$L/mol·cm。铜和锌络合物的吸光度具有很好的加和性。Zn^{2+}-PAN-OP在519和573nm处的吸光度不同，但Cu^{2+}-PAN-OP在519和573nm处有相同的吸光度，因此，测定此两波长处的吸光度之差$\Delta A=A_{519nm}-A_{573nm}$，可以定量锌。再测定558nm处的铜和锌络合物的总吸光度，由差减法可以求得铜的含量，从而可以实现铜和锌的同时测定。

样品处理方法：测定尿液时移取3mL新鲜尿液加入30mL硝酸和9mL过氧化氢，回流消化至无色，在电炉上加热约1min，冒尽黄烟，冷却后，用2mol/L NaOH调节至中性，定容至10mL，待测定。测定发样时，将采集的发样依次用洗衣粉和去离子水洗净，用不锈钢剪刀剪成1～5mm长度，烘干备用。准确称取0.500g发样置于50mL烧杯中，加入10mL HNO_3和3mL H_2O_2，放置过夜。以下按处理尿液同样的方法处理。

移取一定量的试液于25mL容量瓶中，依次加入7.5mL pH=9.0的0.35mol/L NaH_2PO_4缓冲溶液，2.5mL混合掩蔽剂(250mL溶液中含1.75g柠檬酸钠、0.875g三聚磷酸钠和0.075g邻二氮菲)，2.5mL 100mg/mL OP乳化剂和2.5mL 1.0mg/mL 4-(2-吡啶偶氮)萘酚(PAN)乙醇溶液，用去离子水定容。显色5min后，在1cm吸收池中，以试剂空白为参比，分别测定519和573nm处的吸光度，计算$\Delta A=A_{519nm}-A_{573nm}$，建立$\Delta A$与$C_{Zn}$之间的校正曲线，相关系数$\gamma=0.9986$。再在558nm测定总吸光度$A_{558}$，按下式计算铜含量

$$C_{Cu}=(A_{558}-3.76\times10^4C_{Zn})/3.15\times10^4$$

测定血清时，移取1mL血清，加入1mL 2mol/L HCl摇匀，10min后加入0.5mL 1.2mol/L三氯乙胺溶液，搅匀之后，以3 000r/min速度离心分离10min。移取1mL上清液于5mL具塞比色管中，加入0.5mL 1 mol/L NaOH，0.5mL pH=9.0的NaH_2PO_4缓冲溶液，0.7mL混合掩蔽剂，0.5mL OP乳化剂，0.5mL PAN乙醇溶液，用去离子水定容至4mL。按测定尿液中铜和锌的同样方法进行测定。

测定锌和铜的回收率分别为99.2%～108%和92.0%～102.0%。测定血清、尿液和发样中锌的相对标准偏差分别为3.0%，2.8%和6.3%，测定血清、尿液和发样中铜的相对标准偏差分别为4.2%，1.9%和5.1%。在混合掩蔽剂存在下，试样中共存的Fe^{3+}，Cd^{2+}，Mn^{2+}，Co^{2+}，Ni^{2+}不干扰锌和铜的测定。

(八)原子吸收法测定精液中的锌等

吴小侯等用原子吸收光谱法测定了95例22～44岁生育者和86例23～37岁不育者的精浆和精子中的铜、锌、铅和镉[136]。收集禁欲7日以后的精液，离心分离10min，分离出的精浆用岛津AA-646型原子吸收分光光度计在仪器最佳条件下，火焰原子化法测定铜和锌，石墨炉原子化法测定铅和镉。实验结果表明，在置信度为95%时，生育者组和不育者组精浆中铜、锌含量无显著性差异，铅、镉含量有显著性差异，不育者组铅、镉含量及Cd/Zn比显著高于生育者组。参见第十一节中的三(十一)。

(九)质子激发X射线荧光和γ射线分析法测定人精子中的锌、铬、铁、镍、铜等[165]

质子激发X射线荧光发射(PIXE)是一种非破坏分析，已用来分析各种生物和环境样品，优点是能同时测定从Na($Z=11$)到U($Z=92$)的各种元素，所需样品量和制备样品工作量很少，无试剂空白；缺点是不能测定原子序数$Z<11$的轻元素和分析不同的同位素。而质子激发γ-射线荧光发射(PIGE)能分析原子序数$Z<11$的轻元素和同位素，用1～5MeV质子束激发样品能同时产生PIXE和PIGE。

称取一定量的生物液体样品置于聚乙烯器皿内，加入内标钇，使其在干样中的浓度为600μg/g，放置在液氮内冷冻干燥24h。在聚乙烯器皿内放入一个石英小球，在SPEX混合机上振摇，使样品变为均匀的粉末。若为湿组织样品，放入液氮内冷冻干燥，研成粉末，放入玛瑙研钵内，在SPEX混合机上振摇，进一步研磨为很细的粉末，将内标钇的乙醇溶液搀入到粉末样中(使其最后在干样中的浓度为600μg/g)，放置在液氮内冷冻干燥，在SPEX混合机上振摇，使样品变为均匀的粉末。取100mg均匀粉末样，压成直径为14mm的片，用10%聚乙烯吡咯烷酮的乙醇溶液将片状样品粘在4.3μm厚的聚丙烯膜上(膜固定在35mm Bon Clip塑料载片上)。

使用1mg/cm²的钨箔作为散射剂，可以获得均匀束流密度(直径12mm)的质子束。分析在一大气压氦气中

进行，用一 25μm 的 Kapton 箔作为真空-氦的界面，将质子束引出真空室，样品由一个计算机控制的、成 45°安装在 Kapton 出射窗口后面的转动传送装置引入质子束中，受质子束辐照激发，同时产生 X 射线发射和 γ 射线发射。X 射线由 28mm^2 PGT Si(Li)探测器检测，γ 射线由探测效率为 32%、156mm^2 高纯 PGT Ge 探测器检测，探测器距靶 3cm。PIXE 和 PIGE 分析的详细条件见表 5-12-4。

表 5-12-4　PIXE 和 PIGE 分析的条件

参数	数值	参数	数值
辐照方式	外部质子束	探测器(1)	Si(Li)，分辨率 175eV
质子能量	4.1MeV	角度	135℃
束流	30～60nA	立体角	70msr
束斑大小	12mm(均匀)	吸收剂	Mylar(20～40mg/cm^2)
分析时间	300～500s	探测器(2)	HPGe 分辨率 1.75keV
出射窗口	Kapton(25μm)	角度	90℃
辐照环境	He(1 atm)	立体角	500msr
样品制备	压饼	吸收剂	石腊(1cm)
样品尺寸	14mm(均匀)	定量方法	内标法(钆内标)
靶衬垫物	聚丙烯 4μm		

经放大后的 γ 射线和 X 射线信号分别送到 2048 和 4096 通道分析器。将 γ 射线谱和 X 射线谱储存在磁带上，由计算机解谱，按高斯互相关法(Gaussian cross-correlation method)确定谱峰位置，用高斯线性化法(linearization method of Gaussian)测定峰面积。标准系列用向醋酸纤维素内添加原子吸收标准溶液的方法来制备，以钇为内标，计算元素的绝对浓度。用这种基体匹配和加内标的方法制备标准系列，可以消除基体效应和提高分析结果的精密度和准确度。分析工作严格按照美国化学会环境化学数据采集和评价规范进行，用 NBS SRM-1573 西红柿叶标准物质进行质量控制。

测定的相对标准偏差≤7%，将 NBS SRM-1573 西红柿叶标准物质作为盲样插入实际样品中进行分析，测定的相对误差为 6%～9%。所建立的分析方法已用于产妇初乳、精子、卵胞液、胎儿组织、牙、骨、树年轮和苔藓中从锂到铀的多种元素的测定。

四、脏器和软组织中锌的测定

(一)分光光度法测定肿瘤中的锌[166]

在氨性缓冲溶液中，Zn^{2+} 与邻二氮菲形成配阳离子，然后与溴甲酚绿形成三元缔合物，增溶于聚乙烯醇(PVA_{124})中，络合物最大吸收位于 612nm，表观摩尔吸光系数 $\varepsilon_{612} = 1.63 \times 10^6$L/mol·cm，体系瞬间显色完全，有 45min 内保持稳定，5h 后，其吸光度仅降低 3%。

肿瘤样品经福尔马林液浸泡后取出洗净切片，准确称取一定量样品置于 40mL 瓷坩埚中，加入 1g MgO 和 10mL $Mg(NO_3)_2$ 溶液，放置消解 4h 后，在水浴上蒸干，在电热器上炭化后，移入马福炉中于 500℃ 灰化 3h，从马福炉中取出冷却后，加 5mL 去离子水润湿灰分，在水浴上蒸干后，再在马福炉中于 500℃ 灰化 2h。从马福炉中取出冷却后，缓慢加入 10mL 6mol/L HCl 溶解灰分，转移到 50mL 容量瓶中，瓷坩埚用 3mL 6mol/L HCl 洗涤两次，洗涤液一并转入容量瓶中，定容。移取 1mL 试液，加入 5mL 40% 柠檬酸铵，2mL 20% 盐酸羟胺，用氨水调节 pH=9.6，以 5～10mL 1μg/mL 双硫腙-氯仿溶液萃取 3 次。再用 10mL 0.5mol/L HNO_3 反萃 2 次，将 HNO_3 反萃取液浓缩，转入 25mL 容量瓶中定容。

移取 0.5mL 试液于 25mL 容量瓶中，加入 3.0mL pH=9.6 氨性缓冲溶液，0.5mL 0.1% 邻二氮菲，0.5mL 0.1% 溴甲酚绿的 20% 乙醇溶液，1.5mL 2% 聚乙烯醇溶液，用去离子水定容，摇匀。在 721 型分光光度计上用 1cm 吸收池，以试剂空白为参比，在 621nm 处测定显色溶液的吸光度。锌浓度在 0～0.048μg/mL 范围内符合比尔定律，相关系数 $\gamma = 0.997\,8$。测定 1.0μg/25mL 的锌，当测定误差不超过 ±10% 时，共存离子允许量对 Cd^{2+}，Ba^{2+}，As(Ⅴ)，Sn^{2+} 为 100mg；Ag^+，Co^{2+}，Mg^{2+}，Cr^{3+}，K^+，Na^+，Mn^{2+}，Fe^{3+}，Cu^{2+}，Hg^{2+}，Ni^{2+}，Pb^{2+} 为 1.0mg。Fe^{2+} 的干扰可通过将其转变为 Fe^{3+} 来消除。用该法测定了良性畸胎瘤、良性子宫平滑肌瘤、恶性肠腺癌和恶性乳腺癌等肿瘤细胞切片中的锌含量，加标回收率为 94.0%～106.0%，相对标准偏差为 2.0%～2.6%。

(二)电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定人体器官中的锌等

Shiraishi 等用电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)同时测定 1975～1978 年日本东京地区因心力

衰竭、偶然事故突然死亡的人体的多种器官组织中的锌、铁、铜、锰[52]等。组织样品在低温干法灰化器的气室内，在150mL/min氧气流中和150W射频输出条件下灰化24～30h，用硝酸或盐酸溶解灰化残留物，用岛津ICPQ-1012W型电感耦合等离子体-原子发射光谱仪同时进行多元素测定。测定条件详见第七节中的四(一)。用标准物质检验方法的准确度和精密度，测定值在保证值或推荐值的±4%误差范围内。

(三)原子吸收法测定红细胞膜结合锌和铜

杨根元等用火焰原子吸收法测定了34例正常人和30例肺癌患者细胞膜结合锌和铜[137]。采集静脉血，分离红细胞。用含0.15mol/L氯化钠的50mmol/L Tris-HCl pH=7.4的等渗缓冲溶液洗涤红细胞3次，按高速冷冻离心法分离制备红细胞膜。用浓硝酸和高氯酸加热消解，直到消解液变为无色透明，加入0.3mL正丁醇增敏剂，在岛津AA-6501型原子吸收分光光度计进行测定，测定锌的条件是：分析线Zn 213.9nm，通带宽度0.5nm，灯电流8mA，乙炔流量2.0L/min，空气流量5.4L/min，燃烧器高度6mm。用本法测定34例正常人和30例肺癌患者细胞膜结合铜、锌和铁的结果表明，肺癌患者红细胞膜结合锌显著地低于正常人($\alpha<0.01$)，红细胞膜的Cu/Zn明显地高于正常人。详见第十一节中的四(三)。

(四)质子激发X射线荧光法测定人组织器官中的锌等

童永彭等用质子激发X射线荧光法(PIXE)测定了人组织器官中的锌等[77～79]。将自然或人工流产后的胎儿立即进行解剖取出肝、脑、肾、肺和胃，放入用去离子水洗净，用钛刀切取各器官的湿组织，加入二次蒸馏水匀浆，用尼龙膜过滤，加热除去滤液水分，再在低温灰化炉中灰化样品，用钇内标溶液溶解灰化残留物。移取一定的试液制靶，在全自动质子激发射线荧光仪上用内标法定量测定锌等。详见第八节中的四(六)。

Yeh等用质子激发X射线荧光法测定了子宫肌瘤中的锌等[111]。将采集子宫肌瘤、邻近肌瘤的组织和正常组织除水、除油和干燥后，切片机切成厚4.0μm的薄片。以钇为参比元素，用2.0MeV质子束轰击样品，产生的X射线被与质子束垂直放置的高质量的锗探测器(HPGe)所探测。由探测器产生的信号送到多通道分析器，经分析处理后得到被测元素特征X射线的面积计数和样品中被测元素的浓度。已用所建立的分析方法测定了8例子宫肌瘤患者的子宫肌瘤和邻近肌瘤正常组织样品中镍、锰、铁、锌、铜、砷、溴、锶等痕量元素，发现所测元素在肿瘤组织中的浓度均比在正常组织中的浓度要低。详见第十节中的四(三)。

(五)阳极溶出伏安法测定人脑中的锌和铜

采取左颞叶部位脑样，用浓硝酸和浓硫酸在电炉上低温消解脑样，用0.03mol/L $HClO_4$底液溶解残渣，在JP3-1型示波极谱仪上测定Zn^{2+}的2.5次半微分溶出伏安曲线，溶出峰电位为－0.57V(vs. SCE)。测定条件是：电极电位－1.200V，终止电位－0.100V，富集时间30s，静止时间31s，清洗时间30s。用标准加入法定量。在5～100ng/mL范围内，峰电流与金属离子浓度之间有良好的线性关系。测定Zn^{2+}的相对标准偏差为12.7%，回收率为102.0%[141]。参见第十一节中的四(七)。

(六)电感耦合等离子体-质谱法测定动物组织中的锌、钒、铬、铁、钴、镍、铜、钼等[167]

电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)对周期表中的多数元素有很低的检出限，校正曲线动态范围广，进样效率高；缺点是基体效应、仪器漂移和分子离子峰干扰。用标准加入法、同位素稀释和样品稀释来校正基体效应比较麻烦。

将NIST SRM 5277a肝、1566蚝和IAEA CRM H4动物肌肉置于干燥炉中在55℃放置过夜，干燥至恒重。准确称取约0.1g样品置于高压微波酸溶样罐中容积为23mL的聚四氟乙烯样品杯内，加入2mL两次亚沸蒸馏的硝酸，将溶样罐密封，在微波炉(NE-6660c型，700W)内用中等功率加热75s，溶样罐放在－20℃冷冻箱内冷冻30min，将聚四氟乙烯样品杯从溶样罐中取出，在天平上称重。在消解液内再加入0.1g样品，1mL两次亚沸蒸馏的硝酸，按上述同样程序消解样品和称重。用去离子水将消解液转移到聚四氟乙烯烧杯内，在电热板上于90℃蒸发至近干。再加入2mL硝酸，逐滴加入25滴过氧化氢，蒸发至近干，重复这一操作三次。将消解液冷却，用0.1mol/L硝酸将消解液转移到带螺旋盖的聚四氟乙烯试管内，重量约为20g。按同样方法制备两份试剂空白。每个样品分析两次。分在前、后两天进行，以考察仪器性能的变化，相对标准偏差<5%。

用改进的Elan 250型电感耦合等离子质谱仪测定，仪器备有带样品管的自动取样器，样品管可装10mL溶液。样品溶液与内标溶液用4通道蠕动泵同时泵入Y型管在线混合，混合液输送到普通的气动雾化器，雾化进入等离子体中进行测定。测定的条件见表5-12-5。测定的顺序是：标样A(含有全部待测元素的0.1mol/L硝酸溶液)、标样B(含有除钙之外的全部待测元素的0.1mol/L硝酸溶液)、标样C(不含硝酸，含有氯)、空白溶液(0.1mol/L

表 5-12-5　测定的条件

参　数	数　值	参　数	数　值
电感耦合等离子体		采样速度	0.6mL/min
RF 功率　前向	1.2kW	内标进样速度	0.3mL/min
反射	<5W	数据采集参数	
氩气流量　冷却气	13L/min	测量方式	多通道
辅助气	1.4L/min	停止时间	50μs
雾化气	~1L/min	数据采集总时间	10s/质量
采样距离		清洗时间	210s
负载线圈到采样孔	21mm	样品平衡时间	90s
质谱分析器压力	$(6\sim8)\times10^{-6}$Torr		

硝酸)、8 个试样。选用的内标是：^{9}Be, ^{59}Co, ^{103}Rh, ^{159}Te 和^{209}Bi，它们的质量数可以照顾到各被测元素的分析，在生物样品中钴浓度很低，不含有其它 4 个元素。测定数据送到与仪器相联的 AT386 计算机中进行处理。所有的计数率都根据内标强度进行校正，基于漂移和基体效应在一定质量范围内与质量数存在线性关系，根据相同质量范围的内标强度采用线性内插法校正漂移和基体效应，在低质量数时，由于偏离线性关系，采用外推法进行校正。当有分子离子峰干扰时，需进行校正，如测定^{60}Ni，受到^{44}Ca，$^{16}O^{+}$的干扰，校正方法如下：

$$^{60}Ni_{真实} = {}^{60}Ni_{表观} - ({}^{44}Ca^{16}O\ 标样\ B/{}^{43}Ca\ 标样\ B) \times {}^{43}Ca\ 样品$$

用 ICP-MS 测定了 NIST SRM 5277a 肝、1566 蚝和 IAEA CRM H4 动物肌肉等 3 个标准物质中 20 种痕量元素，多数元素的测定值落在保证值的 95% 置信区间内，前、后两天测定值之间在统计上无显著性差异。测定生物样品时某些元素的检出限(μg/g)为：^{51}V 0.02；^{53}Cr 0.10；^{55}Mn 0.004；^{57}Fe 1.20；^{60}Ni 0.02；^{65}Cu 0.05；^{66}Zn 0.04；^{95}Mo 0.001 等。当被测元素浓度接近方法的检出限或者试剂空白值较高时，测定值有时不落在保证值的 95% 置信区间内。

所用的烧杯、玻璃器皿使用前，要用分析纯 6mol/L 盐酸泡 24h，再用分析纯 6mol/L 硝酸煮沸 24h，用 >18MΩ 去离子水洗净。

五、钙化组织样品中锌的测定

(一)电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定骨中的锌等

Hinansu 等用浓硝酸消解骨样，逐滴加入 30% 的过氧化氢以完全破坏有机物。电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定骨中的锌等[81]，若骨中锌含量很低，则需要通过聚(二硫代氨基甲酸盐)树脂柱进行预富集，最后用电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定骨样中的锌等，测定条件是：功率 0.70kW，冷却气流量 16L/min，不通辅助气，气溶胶雾化气流量 0.8L/min，雾化器反压 1.6～1.9kg/cm^{2}，观测高度 13.5～18.5mm。详见第八节中的五(二)。

(二)火焰原子吸收光谱法测定骨骼中的锌等

Minoia 等在微波炉中用浓硝酸消解样品，用水稀释消解液后，火焰原子吸收分光光度法测定了骨骼中的锌等[22]，详细的测定条件见第五节中的五(二)。方法的检出限为 0.150μg/g，回收率为 95.2%，相对标准偏差为 4.2%。

(三)石墨炉原子吸收光谱法测定骨骼中的锌等

Tahán 等用石墨炉原子吸收光谱法测定骨中的锌等[23]，在高压溶样罐内用浓硝酸消解样品。进样量是 20μL，用普通石墨管在管壁上原子化，原子化的条件是：在 10s 内升温到 500℃，灰化 15s，再在 5s 内升温到 1 300℃，灰化 1s，原子化温度 2 100℃，原子化时间 5s。氩气用作保护气，原子化阶段停止通氩气。氘灯校正背景，测量峰面积。测定锌的检出限为 0.1μg/L($3S_D$)，相对标准偏差≤3.0%。用标准物质进行质量控制，测定值与保证值相等。详见第五节中的五(三)。

(四)同位素激发 X 射线荧光测定指甲中的锌等

指甲样品用 5% 海鸥牌洗涤剂和蒸馏水洗净，晾干，放在石英坩埚内于 500℃ 灰化，以钇内标溶液溶解灰化残留物，涤纶膜上制靶，用同位素激发 X 射线荧光，计算特征峰面积和指甲样品中各元素的相对含量[33]，参见第六节中的五(二)。

六、其它样品中锌的测定

(一)荧光光度法测定生物样品中的锌[168]

Zn(Ⅱ)与5,7-二溴-8-羟基喹啉(DBQ)反应形成荧光络合物,在流动注射系统中被乙醚萃取,用Perkin-Elmer MPF-44A型荧光分光光度计测定荧光络合物在pH=6.0的六次甲基四胺缓冲溶液(H_2MTA+HMTA)中发射的荧光。

称取0.25g样品(动物组织、奶粉或食品等)置于瓷坩埚中,放入马福炉中在500℃烧12h。残渣溶于0.5mL浓硝酸中,转移到25mL容量瓶中,用去离子水定容。流动注射液-液萃取装置示意图如图5-7所示。移取125μL样品溶液,从进样阀注入以0.62mL/min流速移动的0.5mol/L H_2MTA+HMTA(pH=6.0)载流中,0.05%DBQ乙醚溶液从置换池中以0.36mL/min流速泵入流路中,载流和有机相在萃取盘管(内径0.5mm,长250cm)中混合与进行萃取,两相经膜分离器分相后,含有络合物的有机相流经流动荧光池,由410nm辐射激发荧光,在550nm产生的荧光信号以峰高形式进行测量。

萃取效率达99%。校正曲线的线性范围是0~1.0μg/mL Zn(Ⅱ)。测定0.02和0.5μg/mL Zn(Ⅱ),相对标准偏差分别为5.9%和3.4%。方法的检出限是3ng/mL($3S_D$)。用生物样品、自来水和各种食品标准物质对所建立的方法进行了检验,在95%置信度下,测定值与保证值是一致的。每小时可分析40个样品。

5 000倍(*W*/*W*)的Mg(Ⅱ);2 500倍的Cl^-,硫酸根和磷酸根;1 500倍的Na(Ⅰ);1 000倍的K(Ⅰ),碳酸根和柠檬酸根;500倍的F^-和酒石酸根;50倍的Cu(Ⅱ),Ca(Ⅲ),Sr(Ⅱ),Ti(Ⅳ),BeG(Ⅱ),Si(Ⅳ)和Rb(Ⅰ);20倍的草酸根;10倍的Fe(Ⅲ),Li(Ⅰ),Cd(Ⅱ),Br^-和I^-;5倍的Al(Ⅲ),In(Ⅲ)和Pb(Ⅱ);2倍的Mn(Ⅱ);1.5倍的EDTA;1倍的Ni(Ⅱ)等不干扰0.50~1.0μg/mL Zn(Ⅱ)的测定。

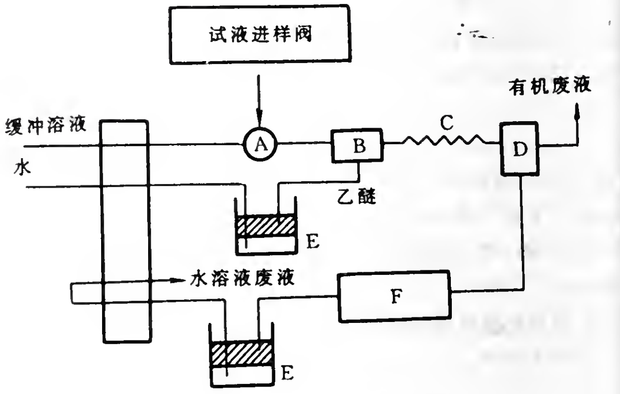


图5-7 流动注射液-液萃取装置示意图
A—进样阀;B—分散器;C—反应盘管;D—相分离器;E—置换瓶;F—荧光计

第十三节 痕量钼的测定

一、引 言

钼具有$4d^55s^1$的电子构型,存在有多种氧化态,最高氧化态为Mo(Ⅵ)。多以4价和6价化合物存在,主要以MO_4^{2-}形式存在。Mo(Ⅵ)和Mo(Ⅴ)的简单络合物都是阴离子,且常以O^{2-}为配体。钼的一个重要特性是成形杂多酸。钼在人体内各部位的含量范围见表5-13-1。

表5-13-1 钼在人体内各部位的含量范围

物质	全血	血清	尿	唾液	脑脊液	骨①	指甲①
含量(mg/L)	0.000 95~0.072	0.006~0.54	0.010~0.10			103	0.95~5.6
物质	心脏	肺	肝	脾	肾	脑	皮肤
含量(μg/g)	0.053~0.23	0.09~4	0.011~130	0.06~4	0.63~23	0.1~4	1.7~4

①单位为μg/g。

二、人发中钼的测定

(一)石墨炉原子吸收法测定人发和血清中的钼[169]

准确称取0.500g已洗涤干净和在60℃干燥至恒重的发样，置于100mL锥形瓶中，加入10mL浓硝酸，在电热板上加热完全消解样品，缓慢煮沸，滴加过氧化氢分解氮氧化物，至溶液呈淡黄色和消解液体积约为0.5mL，用20mL水溶解并转移到25mL容量瓶中，加入0.6mL 0.4% CaF_2 基体改进剂，定容到25mL。测定血清样品时，准确移取0.9mL血清置于2.0mL聚乙烯杯中，加入0.1mL 0.4% CaF_2 基体改进剂，混匀。在WFX-1F2原子吸收分光光度计上，调节光谱通带为0.4nm，进样体积是20μL，用峰高测量方式，在下述原子化条件下进行测定：干燥温度160℃，干燥时间30s，灰化温度1 080℃，灰化时间25s，原子化温度2 560℃，原子化时间6s，除残温度和时间分别为2 600℃和3s。用自吸收扣背景，宽脉冲电流5.6mA，窄脉冲电流4.0mA，原子化阶段氩气保护气流量是200L/min。钼浓度在0～1.00μg/mL范围内与吸光度有良好的线性关系。本法测定下限达到0.55ng/mL钼。测定40ng/mL钼，5 000倍量的 Fe^{3+}；1 000倍量的 Ca^{2+}；200倍量的 Mg^{2+}；100倍量的 Cd^{2+}，Mn^{2+}，Cu^{2+}，Zn^{2+}，Pb^{2+}，Cr^{2+}，Ni^{2+}，Al^{3+}，V(Ⅴ)，Br^-，S^{2-}，F^- 不干扰钼的测定。

(二)示波极谱法测定人发中的钼[170]

称取0.500g发样置于消化管中，加入5mL $H_2SO_4 + HClO_4$ 混酸(3+4)，在213℃消解发样，在消解过程中，当溶液颜色变深时，不断滴加浓硝酸，直至消解液变为无色，定容至25mL。移取1.0mL消解液置于25mL比色管中，加一滴0.05%二甲基黄指示剂，用16.7mol/L NaOH调至黄色，再用3.15mol/L H_2SO_4 调至红色，并过量0.25mL，继续加2.0mL Na_2SO_4 饱和溶液，2.0mL 0.6mol/L苯羟乙酸，5.0mL 3.13mol/L $NaClO_3$，定容至25mL，在25℃水浴中恒温30min。Mo(Ⅵ)的峰电位为-0.23V(vs.SCE)。将样品从水浴中取出后，在示波极谱仪上于0.0～-0.5V范围进行扫描测定。测定的平均相对标准偏差为1.1%。

刘墨庄、邓家祺等曾分别用示波极谱法测定过人发中的钼等[171,172]。人发先用环氧乙烷清洗，再用自来水、去离子水洗净，在50～60℃烘至恒重。称取1～2g发样置于小烧杯中，按(10:1)比例加入纯硝酸和高氯酸，盖上表面皿放置5～10min，在电热板上低温消化样品至无色透明，再定容到一定体积。测定钼时，用干法消化样品，称取0.2g发样置于石英坩埚内，先在电炉上炭化，再放入马福炉中于550℃灰化4h，由马福炉中取出坩埚，稍冷后，趁热加入1mL盐酸溶解灰分，在水浴上蒸发除去多余的酸，用去离子水溶解并定容到一定体积。在0.5mol/L H_2SO_4-0.1mol/L苯羟乙酸-25% $NaClO_3$ 体系中，用JP-1A示波极谱仪于-0.17V(SCE)测定钼的极谱吸附催化波，在 6×10^{-10}～6×10^{-6}mol/L范围内，吸附催化电流与钼浓度有良好的线性关系。本法可检出 6×10^{-6}mol/L的钼。除50倍量的Sn对测定钼有干扰外，V，W，U，Fe等不干扰钼的测定。

(三)仪器中子活化法测定人发中的钼等[173]

称取一定量的发样，置于50mL烧杯中，加入10mL丙酮，浸泡15min，用蒸馏水洗涤3次，在烘箱内于60℃干燥。准确称取头发试样15～50mg各两份。固体标样100mg(单质硫取样量为5mg)，液体标样移取20μL滴于ϕ15mm的定量滤纸上。进行短时间辐照的样品用聚乙烯袋封装；进行长时间辐照的样品用聚乙烯袋封装后，外面再用高纯铝箔包裹。将人发试样和标样同时放入功率为3.0～3.3mW的300号型游泳池式实验反应堆中，进行长时间和短时间辐照，长时间辐照的中子通量为 $1.0\times10^{13}n/cm^2\cdot s$，辐照时间为50h，短时间辐照的中子通量为 $6.0\times10^{12}n/cm^2\cdot s$。辐照时间为100s。辐照后的样品用GMX-20195型高纯锗探测器在相同的条件下测量各元素特征γ峰面积，用S-80多道(4096道)计算分析系统处理数据，按下式计算发样中各被测元素的含量 W_x

$$W_x = \frac{A_x}{A_s} \cdot W_s$$

式中，A_x—人发试样被测元素特征γ射线全能峰面积；A_s—标样被测元素特征γ射线全能峰面积；W_s—人发标样中被测元素的含量。用此法测定了成都地区41例3个月至4周岁儿童头发中的26个元素的含量，测定结果列于表5-13-2。

表5-13-2 成都地区儿童头发中微量元素的含量(μg/g)

元素	最小值	最大值	平均值	RSD%	推荐值
Al	5.54	41.1	13.0	8.0	22.5±1.8

续表

元素	最小值	最大值	平均值	RSD%	推荐值
As	0.16	2.12	0.869	5.9	0.95±0.06
Au	0.56	37.6	4.83	11.8	1.79±0.2
Br	0.21	6.07	0.91	15.3	1.09±0.22
Ca	227	758	387	5.7	721±42
Cl	115	436	128.36	8.2	195±16
Co	0.022	0.47	0.133	4.2	0.024±0.010
Cr	0.32	33.50	3.59	2.7	14.3±0.39
Cu	4.25	20.4	8.11	4.7	20.9±1.1
Fe	12.50	159.00	66.7	3.6	120±5
Hg	0.39	3.67	0.987	3.6	1.40±0.05
I	0.26	28.2	2.17	12.4	1.70±0.21
K	7.75	59.9	26.4	4.10	26.3±0.9
La	0.012	0.12	0.040 4	14.3	0.056±0.008
Mg	29.70	86.90	56.6	18.7	66.1±17.7
Mn	0.09	2.44	0.510	4.3	3.06±0.14
Mo	0.2	0.56	0.370	18.2	1.24±0.29
Na	2.31	53.1	15.52	13.0	22.8±3.9
S	3.47	5.72	4.56	3.5	4.56±0.16
Sb	0.04	7.88	1.04	2.5	0.430±0.009
Sc	3.27	26.7	7.43	3.2	5.38±0.17
Se	0.20	1.03	0.44	2.5	0.59±0.01
Sm	1.79	27.3	7.36	6.7	5.97±0.40
V	0.03	0.28	0.077	21.0	0.124±0.026
W	0.02	0.29	0.104	7.8	0.090±0.007
Zn	27.30	222.00	147	3.0	198±6

注：确定 RSD 的测定次数 $n=6$。Au，Sc，Sm 含量单位是 ng/g。S 含量单位是%。

三、体液中钼的测定

（一）电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定人血中的钼等[174]

采集的血样置于塑料试管中，经离心分离后吸取血清。用 10mmol/L HNO_3(1+1)按 1∶1 比例稀释血清。用他激式高频等离子体光源激发光谱。光源工作频率 27MHz，入射功率 1.8～2kW，反射功率 0.05～0.8kW，阳极电流 0.4～0.5A 栅极电流 40～50mA。冷却气和辅助气压力 1～2kg/cm^2，冷却气流量 0.7～0.8m^3/h。辅助气流量 0.1m^3/h(点火后关闭)。进样雾化气压力 0.4～0.5kg/cm^2，进样雾化气流量 0.018～0.02m^3/h。IB 型喇叭口式玻璃同心雾化器，不去溶，样品提升速度 1～1.5mL/min。水平式炬管。用德国蔡司 PGS-Ⅱ型摄谱仪摄谱，预燃时间 20s，曝光时间 30s。以分析线附近的背景为内标，选用的分析线对 Mo 281.6/281.2，V 292.4/292.3，Cu 324.7/324.5，Mn 260.5/260.4，Al 396.1/396.0，Be 313.1/313.6，用标准曲线法定量。测定钼、钒、铜、锰、铝、铍的检出限分别为 1，0.3，3，0.1，2 和 0.2μmol/L，回收率分别为 105，109，99，110，98 和 84(%)，线性范围相应为 0.2～4，0.2～2.3，6.8～42.0，0.06～2.3，0.6～42.4 和 0.1～0.4μmol/L，发样中各元素之间互相不干扰。

（二）石墨炉原子吸收光谱法测定动物血浆中的钼[175]

移取 1mL 血清或血浆样品置于玻璃烧杯中，加入 2mL 硝酸、1mL 高氯酸和 0.5mL 硫酸，在电热器上加热消解，有机物被完全破坏之后，煮沸除去过剩的酸。用 10mL 蒸馏水溶解残渣，转移到液-液萃取器中，加入甲酚红指示剂，用 8mol/L 氨水调节到 pH≈1.6(橙红色)，加入 200μL 5%(*m*/*V*)8-羟基喹啉醋酸溶液(100mL 溶液中含有 12mL 冰醋酸)，用 5mL 氯仿萃取钼的 8-羟基喹啉络合物。移取 2.5mL 氯仿萃取物，在氮气流中蒸发至干，残渣溶解于 0.5mL 0.05mol/L 三羟甲基氨基甲烷(Tris)-HCl 缓冲溶液(pH=7.95)，至少放置 2h，通常是放置过夜

让残渣完全溶解。然后用 PU9000 型原子吸收分光光度计石墨炉原子化法测定溶液中钼。测定条件是：测定波长 Mo 313.3nm，钼空心阴极灯电流 15mA，进样量 15μL，氩保护气流量 500mL/min，使用热解石墨管，干燥温度 130℃，斜坡升温时间 5s，干燥时间 40s，灰化温度 1 000℃，斜坡升温时间 2s，灰化时间 20s，原子化温度 2 800℃，最大功率升温，原子化时间 3s，除残温度 3 000℃，除残时采用最大功率升温，除残时间为 3s。

用 NIST SRM 8419 牛血清标样检查方法的准确度，钼的保证值是 16 ± 4ng/mL，测定值是(19 ± 1)ng/mL。测定 50ng/mL 钼，平均回收率为 94 ± 1%。方法的灵敏度是 3ng/mL，相对标准偏差是 8%。

牛和绵羊血浆直接进样测定，基体效应比较严重，回收率只有 66%，需消解样品和萃取分离，消解温度不能高于 300℃，否则，钼有明显的挥发损失。8-羟基喹啉溶液需新配制，放置 7 和 14 天之后，萃取效率只有新配制的 73% 和 66%。萃取溶剂氯仿对测定有干扰，需在测定前除去。萃取酸度必须严格控制，pH<1.5，钼的 8-羟基喹啉络合物不稳定，萃取不完全，pH>1.7，若样品中铁含量高（如血红细胞），大量的铁被萃取，会阻止钼的完全萃取。

该法适合于分析反刍动物的血浆，不甚适合于人血浆的分析，因人血浆中的钼含量更低。

Ridao 等用石墨炉原子吸收光谱法测定了牛全血中的钼[176]。将含有抗凝剂 150IU/mg 肝素的牛血，用二次蒸馏水彻底地溶血。用微量进样器移取 20μL 稀释血样注入热解镀层石墨管的内壁，用 Perkin-Elmer 5100-PC 型原子吸收分光光度计测定 Mo 313.3nm 的吸光度，用标准加入法定量。仪器工作条件是：光谱通带 0.7nm；空心阴极灯电流 30mA；测量吸收峰面积信号，积分时间 5s。管壁原子化的条件列于表 5-13-3。

表 5-13-3　管壁原子化的条件

参 数	干 燥	热 解	灰 化	原子化	冷 却	除 残
温度(℃)	120	500	1 700	2 650	1 300	2 650
斜坡升温时间(s)	25	35	10	0	2	2
保持时间(s)	55	25	5	4	3	5
氩气流量(mL/min)	300	300	300	0	300	300

方法的灵敏度是 2.65ng，特征质量是 10.6pg/0.004 4A，相对标准偏差为 4%～11%，回收率是 101 ± 3%。用该法测定 30 头健康牛的血钼范围值为 20.6 ± 58.4μg/L 平均值为(39.5 ± 18.9)μg/L。

为降低记忆效应，在两次进样之间，注入一次 0.2%（V/V）硝酸净化石墨管。

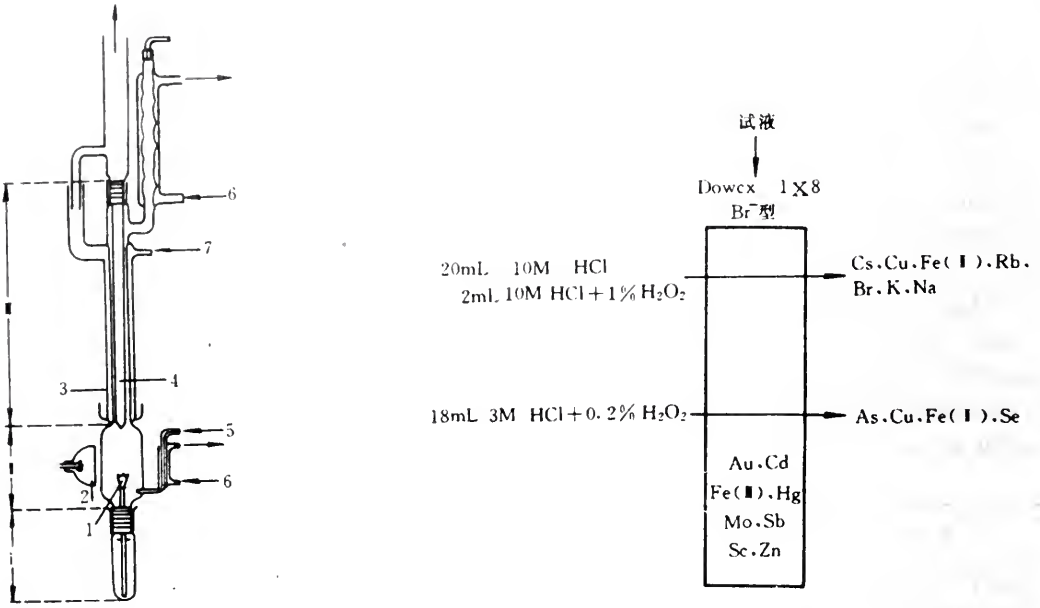
（三）放化中子活化分析法测定人血清中的钼、铜、铁、锌等[177]

放化中子活化分析法是在样品经中子辐照之后进行放射化学分离，以消除或减少核素 γ 谱之间的相互干扰，是一种灵敏、精密、准确和多元素同时测定技术，用这一方法同时测定了人血清中的砷、金、镉、铯、铜、铁、汞、钼、铷、锑、硒和锌等。

将血清样品送入反应堆内，在 4.3 ± 1 012n/cm^2·s 热中子流下辐照 7h。为了应用 k_0 归一化法计算浓度，将一根 Au-Al 丝（直径 1mm，0.5mg，0.10% Au）和一片 Zr 箔（厚 0.125mm，10mg）作为中子流监测剂（Au 也同时用作比较剂），同时送入反应堆内辐照。辐照样品衰变 18h 后，压成片，放入如图 5-8(a)所示的样品分解装置内，将两只卤素红外反射灯调到最高位置，在最大功率下辐照 15s，样品在氧气氛中氧化，挥发性元素和氧化产物沉积在液氮冷却的管壁上。当样品完全氧化灰化以后，停止通液氮。在回流过程中，将红外灯调在下面的位置，在一半功率下工作，仍维持小的氧气流，以阻止气体由氧气进口进入。用 2mL HBr + 2.7% H_2O_2 回流 1h，2mL 9mol/L HBr 回流 15min，再用 2mL 9mol/L HBr 冲洗，倒转样品支架，用 4mL 10mol/L HCl 回流 5min，再用 4mL 10 mol/L HCl 冲洗两次，用这种方法可以定量收集被测元素。阳离子交换柱内填有 2.5g 100～200 目 Dowex 1-X8 树脂，在树脂顶部放一些聚四氟乙烯毛，用 30mL 9mol/L HBr 淋洗柱，使树脂由 Cl^- 形转变为 Br^- 形。为控制 As，Br，Cu 和 Se 的氧化态，从树脂顶部加入 100μL 饱和碘化铵水溶液。用蠕动泵将样品溶液经过试管底部的支管转移到阴离子交换柱上，以 0.5mL/min 的速度通过柱，用 10mol/L HCl，10mol/L HCl + 1% H_2O_2，3mol/L HCl + 0.2% H_2O_2 顺序淋洗柱，淋洗速度为 0.5mL/min，分离结果见图 5-8(b)和表 5-13-4。

用两个 Ge(Li)探测器（MK4 和 MK7）进行 γ 谱测量，MK4 和 MK7 的分辨率分别为 1.94keV 和 2.0keV，监测剂放置在距探测器 5cm 处测量，比较剂和样品尽可能靠近探测器，并与探测器处于相同的距离。对监测剂和比较剂，测量时间在 5～60min 范围内选择，对于样品，测量时间为 22～60h。探测器需进行校正，以用于 k_0 归一化

法。测定淋洗剂的密度和组成，含 3mol/L HCl 的树脂相的表观密度为 0.9703kg/m³，用仪器中子活化分析测得树脂相的组成是 18.7%Cl，7.4%N，64.7%C 和 9.2%H。



(a)样品分解装置　　　　(b)阴离子交换柱

图 5-8　样品预处理装置示意图

Ⅰ—试管；Ⅱ—燃烧室；Ⅲ—冷却单元；

1—样品架；2—灯；3—冷却夹套；4—指形冷凝器；5—氧气；6—水；7—氮气

表 5-13-4　阴离子交换分离的回收率(%)

元素	10mol/L HCl	3mol/L HCl	树脂相	元素	10mol/L HCl	3mol/L HCl	树脂相
Cs	>99	0	0	Au	0	0	>95
Rb	>99	0	0	Cd	0	0	100
Br	55～70	0	0.5～1.5	Fe	35～37	13～14	48～51
K	>99	<0.1	<0.1	Hg	0	0	100
Na	>99.9	<0.1	<0.1	Mo	0	0	>99
As	0	>98	0～1	Sb	<0.2	0	≥99
Cu	27～31	68～71	1～2	Zn	<0.2	<0.5	>98
Se	0	75～78	20～22				

用人血清标准物质对所建立的方法进行了检验，在 95% 的置信度时，测定值与保证值相符。

四、脏器和软组织中钼的测定

(一)石墨炉原子吸收光谱法测定人肝中的钼[178]

准确称取 5.00g 湿肝组织样品，置于 MRG-1-20 型 20mL 聚四氟乙烯消化罐内，加入 2mL 硝酸，放置片刻，再加如 6mL 过氧化氢，在 WL-5001 型微波炉中消化肝组织样品 5min，微波炉加热功率 500W。用去离子水将消化液转移到 20mL 试管内定容。分别各移取 2mL 试液于 5 支 10mL 试管中，加入 1mL 20%BaF_2 基体改进剂和不同量的钼标准溶液制成标准系列，用去离子水定容。使用 BaF_2 基体改进剂可以将钼的灰化温度提高到 1 800℃，不仅消除了基体干扰，也避免了碳化钼的形成。在日立 180-80 型原子吸收分光光度计上，用石墨炉平台原子化法测定肝组织中的钼，全热解平台石墨管预先用 5% 硝酸镧溶液浸泡 2h，进行涂层处理。测定条件是：测定波长 Mo

313.3nm，灯电流 10mA，干燥温度 50～120℃，干燥时间 60s，灰化温度 1 800℃，灰化时间 20s，原子化温度 2 700℃，原子化时间 7s，除残温度 2 800℃，除残时间 3s。保护气氩气流量 200mL/min，原子化阶段停止通保护气。采用积分测量方式。用标准加入法定量，进样量 10μL，回收率为 94.7%～104%。测定的相对标准偏差为 5.1%（$n=11$）。用此法测定了三例在交通事故中丧生者的肝组织中的钼含量，其值为 0.78～1.1μg/g（湿重）。

（二）电感耦合等离子体-质谱法测定牛肝和尿中的钼、锰、铁、铜、锌等[179]

称取 0.5g 牛肝或移取 10mL 尿样，用 10mL 硝酸和 2.51mL 高氯酸消解样品，直至消解液变为清晰为止，将消解液转移到 10mL 容量瓶中，用去离子水定容；或者将牛肝或冷冻干燥尿样放在 LTA-300LEE 型低温氧灰化器中进行灰化，用 1mL 6mol/L 硝酸溶解灰化残留物，去离子水定容到 10mL。用 ICP-MS 测定时，将试液再稀释 10 倍。

用 VG Plasma Quad 型电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）测定铬、锰、铁、镍、铜、锌等，操作条件见表 5-13-5，所检测离子是 ^{82}Se，^{27}Al，^{51}V，^{53}Cr，^{55}Mn，^{57}Fe，^{60}Ni，^{65}Cu，^{66}Zn，^{95}Mo，^{138}Ba。

分析质量数＞81 的有毒元素铅、镉、汞和铊的低浓度、正常浓度和中毒浓度三种水平合成尿样，除了对低浓度的镉、汞和铊外，得到了可接受的结果，分析 NBS SRM 1577 牛肝标准物质，酸消解液中的镁、铷、锶、锰、铁、钴、铜、锌和钼的测定值与保证值相符（见表 5-13-6），ICP-MS 半定量分析可以提供非常有价值的信息。

表 5-13-5　ICP-MS 操作条件

等离子体			真空	
RF 功率	前向	1.3kW	膨胀区	2.4mPa
	反射	＜10W	中间区	＜10～4mPa
载气控制	冷却气	12L/min	分析器	2×10～6mPa
	辅助气	0.5L/min	数据采集	
	雾化气	0.75L/min	半定量扫描	
雾化器	Babington 型，高固体		扫描数	120
	采样速度 0.8mL/min		停止时间	250μs
雾化室	Scott 型，双支路，水冷		通道数	2048
离子采样			运行时间	61.4s
采样锥	1.0mm 孔径镍锥		定量扫描	
分离锥	001 型镍锥 0.75mm 孔径		扫描数	10
采样距离	距负载线圈 10mm		每峰通道数	3
			停止时间	50 000μs

表 5-13-6　ICP-MS 分析 NBS SRM 1577 牛肝标准物质的结果（μg/g）

元素	湿法消解样品		低温等离子体灰化样品		保证值
	定量	半定量	定量	半定量	
Mg	676	1080	601	1116	604±9
Rb	15.9	18	18.5	21	18.3±1.0
Sr	0.126	0.14	0.156	0.18	(0.14)①
Mn	10.4	14	10.9	15.5	10.3±1.0
Fe	273	310	293	336	268±8
Co	0.24	0.22	0.26	0.26	(0.18)①
Cu	172	122	185	136	193±10
Zn	124	135	140	152	130±13
Mo	—	3.5	—	4.1	(3.4)①

①括弧内的值为参考值。

ICP-MS 是一种有发展前途的新型仪器分析方法，有很好的检出限、宽的动态范围、多元素同时检测能力和高的进样效率，样品预处理工作量较少，可以对周期表中元素扫描，产生的谱图比较容量解释；缺点是存在基体效

应，使用四极质谱计时，存在多原子离子和双电荷离子的干扰。Vandecasteele 等通过对人血清中的钼、锌、锡等的测定详细地研究了复杂生物样品分析中存在的基体和分子离子峰的干扰[180]。人血清中含有大量蛋白质(60～80g/L)和溶解盐(约 10g/L)，会导致气动雾化器、中央等离子矩管和进样孔的阻塞。影响分析信号的不是血清中的含碳量高(含碳量约为 40g/L)，而是样品溶液中固体浓度太高。随着 NaCl 浓度的增加，对信号的抑制作用增强，抑制作用亦随着原子序数的增大而增强。为了消除基体的影响，采用标准加入法和内标，通常使用^{9}Be, ^{59}Co, ^{115}In 和^{205}Tl 作为分析低质量数元素、过渡元素、中等质量数和高质量数元素的内标，测定^{9}Li, ^{10}B, ^{69}Ga, ^{73}Ge, ^{85}Rb, ^{88}Sr, ^{98}Mo, ^{111}Cd, ^{120}Sn, ^{121}Sb, ^{127}I, ^{133}Cs, ^{138}Ba, ^{202}Hg, ^{208}Pb 和^{209}Bi 等，获得的回收率为 98.2%～103.2%，说明效果是很好的。分析尿质控样品中的锌、钼和锡，受到含硫氧多原子分子离子峰对^{64}Zn, ^{65}Zn, ^{67}Zn 和^{68}Zn 峰的干扰，含钾氧和溴氧多原子分子离子峰对^{94}Mo, ^{95}Mo, ^{96}Mo 和^{97}Mo 峰的干扰(钾在人血清中的浓度为 166mg/L)，Sn 有 10 个同位素，除^{118}Sn 和^{120}Sn 之外，受到 Cd, In 和 Te 等同量异位核的干扰。对^{68}Zn, ^{98}Mo 和^{118}Sn, ^{120}Sn 进行定量分析，测定值与给定值在 95%置信度下是一致的。测定钼和锡的检出限分别为 0.44 和 0.05μg/g(冷冻干燥尿样)。用 NIST 909 人血清标准物质对方法的可靠性进行了进一步的检验。ICP-MS 已用于无脂奶粉、全蛋粉、小麦粉和牛肝等多种生物样品中痕量元素的测定。

Friel 等用电感耦合等离子体-质谱法测定动物组织中的钼等。将干燥的肝、蚝和动物肌肉放在高压微波酸溶样罐中聚四氟乙烯样品杯内，用硝酸消解。用电感耦合等离子-质谱法测定时，以^{9}Be, ^{59}Co, ^{103}Rh, ^{159}Te 和^{209}Bi 为内标，它们的质量数可以照顾到各被测元素的分析。测定数据送到与仪器相联的 AT386 计算机中进行处理[167]。所有的计数率都根据内标强度进行校正，同时对分子离子峰干扰进行校正。测定生物样品中^{95}Mo 的检出限为 0.001μg/g。详见第十二节中的四(六)。

五、钙化组织样品中钼的测定

(一)电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定骨中的钼等

Himansu 等用浓硝酸消解骨样，滴加入 30%的过氧化氢以完全破坏有机物。若骨中被测元素的含量很低，则需要通过聚(二硫代氨基甲酸盐)树脂柱进行预富集，用硝酸(3+1)溶解树脂消解产物，最后用电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定骨中的钼等，测定条件是：功率 0.70kW，冷却气流量 16L/min，不通辅助气，雾化气流量 0.8L/min，雾化器反压 1.6～1.9kg/cm^2，观测高度 13.5～18.5mm。用本法测定 IAEA H-5 标准物质，测定结果与保证值一致[81]。详见第八节中的五(二)。

六、其它样品中钼的测定

(一)催化极谱法测定植物中的钼[181]

在 0.2mol/L 醋酸-醋酸钾支持电解质中，铜铁试剂(cupferron)可在汞电极上还原，在 −0.74V(vs. SCE)出现一个清晰的微分脉冲极谱(DPP)峰，当在溶液中加入微量 Mo(Ⅵ)时，在 −0.33V(vs.SCE)又出现一个新的极谱峰，它是极谱吸附络合催化波，也是电极反应-化学反应(EC)平行催化波，铜铁试剂既是络合剂，又是 EC 过程中的氧化剂。在 2×10^{-10}～5×10^{-8}mol/L 范围内，峰电流与 Mo(Ⅵ)浓度具有良好的线性关系。利用 Mo(Ⅵ)-cupferron-HAc-KAc 的极谱吸附络合催化波，建立了土壤和植物中可利用态钼的直接测定方法。由于两种反应机理共存，使本法具有很高的灵敏度。

称取 1g 干燥而均匀的植物样品置于石英坩埚中，在马福炉内于 500℃ 灰化 6～8h，冷却后，用少量的水润湿灰化后的残留物，转移到带盖的聚四氟乙烯烧杯中，加水调节溶液总体积为 8mL。将溶液加热 15min，在冷水中迅速冷却溶液，过滤，滤液收集于清洁的聚乙烯瓶中。首先移取 25mL 0.2mol/L HAc-KAc-10^{-4}mol/L 铜铁试剂(pH=2.7～3.0)，用 Amel 471 型多功能极谱仪测定试剂空白极谱图，然后加入 2mL 滤液，往后再两次在溶液中加入钼标准溶液，标准溶液的浓度分别为 5×10^{-9}mol/L 和 1×10^{-8}mol/L，记录各溶液的极谱图，极谱测定的条件是：脉冲振幅 80mV，滴汞时间 3s，扫描速度 2mV/s。校正溶液体积和空白之后，建立标准加入法的校正曲线，计算植物中可利用态钼含量。用本法测定了松叶中的钼，相对标准偏差为 1.7%～3.0%。

参 考 文 献

[1] 王夔主编，(1991)，生命科学中的微量元素(上册)(第一版)，北京，中国计量出版社，第一，四，六章.

[2] H.A. 施罗德著,陈荣三,张祖暄译,(1987),痕量元素与人,北京,科学出版社,第三~五章.
[3] 费旁 AM,威廉斯 DR 著,黄仲贤、徐息良译,(1984),生物无机化学原理,上海,复旦大学出版社.
[4] 王夔主编,(1992),生命科学中的微量元素(下册),北京,中国计量出版社,第十、十一,十七~二十一章.
[5] 朱寿衍、王宏康编译,(1983),金属与代谢,北京,科学普及出版社,118~178。
[6] 徐经采,(1985),微量元素,(1—2),15.
[7] 张世德、夏仕文、钱明竞,(1993),第三军医大学学报,**15**(3),259.
[8] 徐立强,(1985),微量元素,(1—2),7.
[9] 崔立华、郑淑荣、阎东君等,(1994),白求恩医科大学学报,**20**(5),521.
[10] 程义勇、蒋与刚编著,(1994),生物医学微量元素数据手册,天津,天津科学技术出版社.
[11] 王术皓、杜凌云、张国荣等,(1995),分析试验室,**14**(3),70.
[12] 陈国树、宋云、龚晓林,(1988),分析化学,**16**(2),144.
[13] 罗劲、段淑琴、罗登禹等,(1995),张月霞主编.微量元素研究进展,北京,化学工业出版社,7.
[14] 张晓丽、王丽增、温世琪等,(1992),理化检验(化学分册),**28**(6),333.
[15] 铃木章悟,平井昭司,三头聪明,(1984),分析化学(日文),**43**(11),845.
[16] Zhuang Mianzhi and Barnes R M,(1984),*Appl. Spectros.*,**38**(5),635
[17] Lauripyy, Erkkihakala and Laurih J L.,(1984),*Anal. Chim. Acta*,**158**(2),274.
[18] 陈震阳,Angerer J,(1984),分析化学,**12**(4),274.
[19] Shuttler I,(1992),*At. Spectrose.*,**13**(5),174.
[20] 王应玮、卢燕,(1988),痕量分析,**4**(4)45.
[21] Gracia Bagur, Mercedes Sánchez and Domingo Gázquez,(1994),*Analyst*,**119**(6),1157.
[22] Minoia C et al.,(1992),*Minoia C and Caroli S(ed), Application of Zeeman Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry in the Chemical Laboratory and in Toxicology. Oxford, Pergamon Press*,627~646.
[23] Tahán J E, Granadillo V A and Romero R A,(1994),*Anal. Chim. Acta*,~(1—2),187.
[24] 邹本义、胡继霞、翟庆洲,(1995),冶金分析,**15**(2),28.
[25] Sha Yin, Liu Pingsheng, Dong Yulan, et al.,(1993),*Nucl. Instr. and Meth.*,B75,177.
[26] 赵瑾、孙健民、蒋守规,(1988),环境化学,**7**(6),29.
[27] 时彦、迟锡增、陈嘉华,(1994),分析测试学报,**13**(5),42.
[28] Alimonti A, Petrucci F, Santucci B, et al.,(1995),*Anal. Chim. Acta*,306,35.
[29] Hall D J and Fell G S,(1988),*J. Anal. At. Spectrom.*,**3**(1),105.
[30] Hall DJ,(1984),*Analyst*,**109**(8),1081.
[31] 罗淑梅、王春杰、盛桂云,(1989),分析化学,**17**(10),937.
[32] Salvato N et al.,(1992),Claudio Minoia C and Caroli S(ed), Application of Zeeman Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry in the Chemical Laboratory and in Toxicology. Oxford, Pergamon Press,305~323.
[33] 王征、刘道杰,(1986),微量元素,(3),38.
[34] 刘长久、吴琦,(1995),分析化学,**23**(8),907.
[35] 张桂恩、程定玺、冯素玲,(1993),分析化学,**21**(8),931.
[36] 朱敏,(1993),分析化学,**21**(2),246.
[37] 何南珍,(1994),中国学校卫生,**15**(3),219.
[38] 陈文、但德忠、肖继明,(1995),分析试验室,**14**(3),63.
[39] 李永忠、陈泽堂,(1991),理化检验(化学分册),**27**(3),156.
[40] 焦奎、张亚利、刘澄凡等,(1993),分析测试学报,**12**(1),36.
[41] 蔡玉璞、焦奎、牟英华,(1995),分析测试学报,**14**(4),72.
[42] 沙因、刘平生、章佩群等,(1994),核技术,**17**(3),164.
[43] 沙因、刘平生、章润华等,(1986),核技术,**9**(3),35.
[44] 丁丽俐、杨任明、洪平顺,(1993),核技术,**16**(6),615.
[45] 唐玉海、翟宁、张烈红,张月霞主编,(1995),微量元素研究进展,北京,化学工业出版社,24.
[46] 李钦民、魏德江、任建刚等,(1992),营养学报,**14**(1),399.
[47] Apostoli P, et al.,(1992),Minoia C and Caroli S(ed), Application of Zeeman Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry in the Chemical Laboratory and in Toxicology, Oxford, Pergamon Press,409~443.

[48] 莫胜钧,(1994),光谱学与光谱分析,**14**(6),55.
[49] 赵安民,(1994),卫生研究,**23**(5),272.
[50] López-Artiguez M, Cameán A and Repetto M,(1996),*At. Spectros.*,**17**(2),83.
[51] Salvato N et al., Minoia C and Caroli S(ed), Application of Zeeman Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry in the Chemical Laboratory and in Toxicology. Oxford, Pergamon Press, 992, 305~323.
[52] Shiraishi K, Tanaka G and Kawamura,(1986),*Talants*,**33**(11),861.
[53] 马成林、张光圣、高晓伟,张月霞主编,(1995),微量元素研究进展,北京,化学工业出版社,277.
[54] Svjetlans Luterotti, Tihana Zanic-Grubisic and Dubravka Juretic,(1992),*Analyst*,**117**(2),141.
[55] Klaus Günther, Alex von Bohlen, Paprott G, et al.,(1992),*Fresenius J. Anal. Chem.*,342,444.
[56] Soledad Rubio, Agustina Gómez-Hens and Miguel Valòrcel,(1984),*Analyst*,**109**(6),717.
[57] Moreno A, Silva M, Perez-Bendito D, et al.,(1983),*Talanta*,**30**(2),107.
[58] 侯明、雷明,(1995),冶金分析,**15**(5),19.
[59] 李慧芝、许崇娟、王永红等,(1995),分析化学,**23**(12),1451.
[60] Toral M I and Almendares C,(1991),*Anal. Lett.*,**24**(12),226.
[61] 周发连、高艳明,(1995),分析化学,**23**(4),423.
[62] 董银根、沈惠君、翁敏慧,(1995),光谱学与光谱分析,**15**(2),95.
[63] 唐军、胡永芳、冯研君,(1992),北京医科大学学报,**24**(1).70.
[64] 焦奎、桂润发、牟英华,(1995),山东化工,(2),32.
[65] 余远碧、冯俊华、朱胜忠,(1993),理化检验(化学分册),**29**(4),236.
[66] 秦俊法、陆文栋、郑志学,(1994),核技术,**17**(7),433.
[67] 秦俊法、李德义、陆伟红,(1993),核技术,**16**(7),432.
[68] 中华人民共和国医政司,(1991),全国临床检验操作规程,南京,东南大学出版社,179.
[69] Sam Woo Kang, Tadao Sakai and Noriko Ohno,(1992),*Anal. Chim. Acta*,**261**,197.
[70] Lim H B, Han M S and Lee K J,(1996),*Anal. Chim. Acta*,**320**,185.
[71] 姚德佳、李颖、姚秀英等,张月霞主编,(1995),微量元素研究进展,北京,化学工业出版社,19.
[72] 李治、程择、张月芬,(1993),理化检验(化学分册),**29**(5),297.
[73] Ishwar Singh, Mrs Poonam and Kadyan P S,(1985),*Talanta*,**32**(5),387.
[74] Amarasiriwardena D, Krushevska A, Argentine. m, et al.,(1994),*Analyst*,**119**(5),1017.
[75] Asp T N and Lund W,(1992),*Talanta*,**39**(5),563.
[76] 陈燕红、刘建平,张月霞主编,(1995),微量元素研究进展,北京,化学工业出版社,151.
[77] 童永彭、张勇平、徐耀良等,(1994),核技术,**17**(2),106.
[78] Li Ming-Chien、Sheng Kang-long、Chin Po-Kang et. al.,(1981),*Nucl. Instr. Mothods*,**181**(1—3),37.
[79] 童永彭、张勇平、徐耀良等,(1993),核技术,**16**(7),455.
[80] 曹永林、陈恕华,(1989),痕量分析,**5**(1),50.
[81] Himansu S M and Ramon M B.,(1983),*Anal. Chim. Acta*,**151**(2),409.
[82] 方国桢、刘黎,(1996),分析化学,**24**(6),743.
[83] Liu Xuezhu, Fang Zhaolun,(1995),*Anal. Chim. Acta*,**316**(3),329.
[84] 许希珠,(1993),理化检验(化学分册),**29**(2),96.
[85] Sampson B,(1988),*j. Anal, At. Spectrom.*,**3**,465.
[86] Beata Godlewska, Adam Hulanick, Fadi R Abou-Shakra et al.,(1994),*Anal. Lett.*,**27**(14),2647.
[87] Godlewska B, Golimowski J, Hulanicki A, et al.,(1995),*Analyst*,**120**(1),143.
[88] Angelova M G and Alexiev A A,(1994),*Anal. Chim. Acta*.**290**(3),363.
[89] Minoia C, et. al.,(1992), Minoia C and Caroli S(ed), Application of Zeeman Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry in the Chemical Laboratory and in Toxicology. Oxford, Pergamon Press, 571~592.
[90] 贝源、戴乐美、田笠卿等,(1995),分析化学,**23**(3),367.
[91] 邹爱民、林怀冰、王珂,(1993),首都医学院学报,**14**(4),299.
[92] Rodriguez A M G, Pavon J M C, Ojeda C B, ed al.,(1995),*Mikrochim. Acta*,**118**,229.
[93] Caldas. E D, Gine-Rosias M F and Dorea J G,(1991),*Anal. Chim. Acta*,**254**,113.
[94] Campos R C and Moraes S S,(1993),*At. Spectrosc.*,**14**(3),71.

[95] 支敏、庄圭芬、王荫松等,(1991),核技术,**14**(1),23.
[96] Gcomez G C, Garcia A, Cano Pavon J M C et al., (1995), *Anal. Lett.*, **28**(7), 1181.
[97] 朱展才,(1995),分析化学,**23**(12),1444.
[98] 王淑俊,(1992),理化检验(化学分册),**28**(5),31.
[99] Tülin Aydemir and Seref Gücer, (1996), *Anal. Lett.*, **29**(3), 351.
[100] Prange A, et. al., (1989), *F, Z, Anal. Chem.*, **335**(8), 914.
[101] Adoloju S B, Bond A M and Briggs M H, (1985), *Anal. Chem.*, **57**(7), 1386.
[102] Adeloju S B, Bond A M and Briggs M H, ed al., (1983), *Anal. Chem.*, **55**, 2076.
[103] Adeloju S B, Bond A M and Noble M L, (1984), *Anal. Chim. Acta*, **161**, 303.
[104] Adeloju S B, Bond A M and Briggs M H, (1984), *Anal. Chim. Acta*, **164**, 181.
[105] Sadana R S, (1983), *Anal. Chem.*, **55**, 304.
[106] 赵墨田、王军、卢百铿等,(1996),分析测试学报,**15**(4),42.
[107] 赵墨田、王军,(1995),核化学与放谢化学,**7**(1),38.
[108] Alonso E V, Torres A G and cano pavón J M., (1992), *Analyst*, **117**(7), 1157.
[109] 王耐芬、杨群志、王小燕等,(1986),分析试验室,**5**(5),22.
[110] 许亚辉、张雁歌、马晓慧等,(1992),白求恩医科大学学报,**18**(2),183.
[111] Yeh SC, Chu TC, Lin HJ, et al., (1986), *Nucl. Instr. and Meth.*, B**17**, 349.
[112] 潘巨祥、吴应荣、肖延安等,(1996),光谱学与光谱分析,**16**(4),75.
[113] Yukio Nagaosa, Toru Mizuyuki, (1995), *Anal. Chim. Acta*, **311**, 225.
[114] Gammelgaard B and Andersen J R, (1985), *Analyst*, **110**(10), 1197.
[115] Pihlar B, Valenta P and Nürnberg H W, (1981), *Fresenius J Anal. Chem.*, **307**, 337.
[116] 张元勋、张勇平、童永彭等,(1995),核技术,**18**(7),419.
[117] 陈莉华、谷文华,(1995),分析试验室,**14**(2),61.
[118] 乔占奎,侯淑清,(1995),理化检验(化学分册),**31**(2),105.
[119] 张志恒、黄玮、刘立行,(1995),光谱实验室,**12**(2).48.
[120] 张正奇、张洪、黎艳飞,(1995),化学试剂,**17**(2),112.
[121] 中华人民共和国医政司,(1991),全国临床检验操作规程,南京、东南大学出版社,18(二).
[122] 足立弘明,五十岚淑郎,四ッ柳隆夫,(1995),分析化学(日文).**44**(10),797.
[123] Hiroko Wada, Xiao-Jing Zhou, Tomosuke Ishizuki, et al., (1992), *Anal. Chim. Acta*, **261**, 87.
[124] 杨文初、李桂兰,(1995),理化检验(化学分册),**31**(3),176.
[125] Alica Pizent and Spomenka Telisman, (1996), *At. Spectrosc.*, **17**(2), 88.
[126] 王孙准、杨俊英、刘满英等,(1993),分析试验室,**12**(4);63.
[127] 朱志国、谷梅、国宝军等,(1994),光谱学与光谱分析,**14**(6),111.
[128] 俞锡林、鲁金瑞、潘存梅等,(1994),营养学报,**16**(1),325.
[129] 金龙珠、倪哲明,(1987),环境化学.,**6**(2),51.
[130] 冀正堂、杨望山、蒋志红,(1994),理化检验(化学分册),**30**(1),38.
[131] Dube P, (1988), *At, Spectrosc.*, **9**(2), 55.
[132] 徐泽民、高枫,(1996),理化检验(化学分册),**32**(3),176.
[133] Eduardo Pinilla Gil, Rosa M Garcia-Moncó Carraand Antonio sánchez Misiego, (1995), *Anal, Chim. Acta*, **315**, 69.
[134] 沙因、刘平生、刘国栋等,(1993),分析试验室,**12**(3),7.
[135] 朱志国、贾玉玺、吴克学等,(1996),光谱学与光谱分析,**16**(1),125.
[136] 吴小侯、何梓铭,(1995),生殖与避孕,**15**(3),393.
[137] 杨根元、徐德选、杭建明等,(1994),光谱学与光谱分析,**14**(2),91.
[138] Isao Kojima and Chuzo Lida, (1987), *J. Anal. At. Spectrom.*, **2**, 463.
[139] Roberts E L, Eldridge A M, Ames S L, et al., (1995), *Microchem J*, **51**(3), 387.
[140] Renli Ma, Willy, Van Mol and Freddy Adams, (1994), *Anal. Chim. Acta*, **293**(3), 251.
[141] 李吉学、李新岗、叶青等,(1994),分析试验室,**13**(3),62.
[142] 曹永林、李小华、陈恕华,(1991),理化检验(化学分册),**27**(3),180.
[143] 曹永林、陈恕华,(1989),痕量分析,**5**(1),50.

[144] 冯素玲、程定玺、张桂恩,(1995),分析化学,23(10),1230.
[145] Tomic S, Krmpotic-nemanic J and Valkovic V, (1986), *Nucl. Instr. and Meth.*, B**18**, 71.
[146] 潘荷芳,(1995),分析化学,**23**(8),983.
[147] 陈见荣、陈邦林、童丽明,(1994),理化检验(化学分册),**30**(4),225.
[148] 郭忠先、侯旭,(1996),分析化学,**24**(7),859:
[149] Wei-Feng Yang, Wan-Ru Chen, Chung-Gin Hsu et al., (1992), *Talanta*, **39**(2), 187.
[150] 卢继新、王长发,(1991),理化检验(化学分册),**27**(4),228.
[151] Monasterios C V, Jones A M and Salin E D, (1986), *Anal. Chem.*, **58**(4), 780.
[152] 陈菊英、黄菊,(1992),理化检验(化学分册),**28**(2),108.
[153] 丁建文,(1992),理化检验(化学分册),**28**(2).119.
[154] 金文睿、温世祺、尤洪涛等,(1985),分析化学,**13**(4),296.
[155] 徐清等、邵涵如、钱琴芳等,(1996),核技术,**19**(3),133.
[156] 中华人民共和国医政司,(1991),全国临床检验操作规程,南京,东南大学出版社,182.
[157] 林秀云、程辉、李艳玲等,(1995),理化检验(化学分册),**31**(2),104.
[158] 童式国,胡明芬,(1994),分析试验室,**13**(3),80.
[159] 佟淑娟、郝爱国、张莹,(1995),光谱试验室.**12**(1),50.
[160] 师长宏、高双斌、龚书明,(1995),理化检验(化学分册),**31**(1),41.
[161] 崔建升、赵瑾、蒋守规,(1988),光谱学与光谱分析.**8**(2),63.
[162] 张晓光、郭丽、刘克菲,(1994),白求恩医科大学学报,**20**(1),45.
[163] 方宾、金家英、张玉忠等,(1995),分析试验室,**14**(4),37.
[164] 方宾、王伦、吴婷等,(1995),理化检验(化学分册),**31**(5),271.
[165] Hall G S and Navon E, (1986), *Nucl. Instr. and Meth.*, **B15**.629.
[166] 陈莉华,谷文祥,(1995),光谱实验室,**12**(2),57.
[167] Friel J K, Skinner C S, Jackson S E, (1990), *Analyst*, **115**(3), 269.
[168] Fernández P, Conde P C, Gutiérrez A, et al., (1992), *Fresenius J. Anal. Chem.*, **342**, 597.
[169] 高振宗、李玉琴,(1985),分析试验室,**14**(3),77.
[170] 吴杨、丁雷、沈亚如等,(1985),分析化学,**23**(10),1233.
[171] 刘墨庄、许贵新、赵霖等,(1985),微量元素,(1,2),49.
[172] 邓家祺、汪乃兴、陈剑宏,(1963),化学世界,(12),565.
[173] 陈群尧,(1989),痕量分析,**5**(1),53.
[174] 曹洪奎、魏军素、张凤友等,(1994),光谱学与光谱分析,**14**(3),59.
[175] Morrice P C, Humphries W R and Bremner L, (1989), *Analyst*, **114**(12), 1667.
[176] Ridao M, Cseh S B and Drake M, (1994), *At. Spectrosc.*, **15**(2), 87.
[177] Renterghem D V, Cornelis R and Vanholder, (1992), *Anal. Chim. Acta*, **257**, 1.
[178] 曾得国,(1993),理化检验(化学分册),**29**(1),23.
[179] Lyon T D B, Fell G S, Hutton R C et al., (1988). *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**(1), 265.
[180] Vandecasteele C, Vanhoe H and Dams R, (1993), *J. Anal. At. Spectrom*, **8**(6), 781.
[181] Kui Jiao, Wenrui Jin and Metzner H, (1992), *Anal. Chim. Acta*, **260**(1).35.

第六章　主族生命微量元素

第一节　所论元素的生物化学功能

本章要论述的生命科学中的微量元素有氟(F)、硒(Se)、碘(I)、硅(Si)及锡(Sn)。这五个元素都是主族元素，都具有很强而且多方面的生物化学功能，与人体健康和疾病有着密切的关系。

氟是一种累积性的趋骨矿物元素，具有促进成骨过程的作用。摄入的氟很快被吸收转移到血液中，几乎立即与钙反应形成氟化钙，氟正是以氟化钙的形式进入硬组织[1]。氟对神经系统的兴奋性有一定的影响[2]，这主要是通过对某些酶的作用而体现的。

硒的生物化学功能广泛地为人们所研究，其中最重要的是硒的抗氧化性能。硒是谷胱甘肽过氧化酶(GSH-Px)的必要组分，对体内自由基和过氧化脂质有清除作用[3]。世界25个国家心血管病与微量元素关系的调查可见文献[4]，硒与心血管疾病息息相关。

硅在70年代才被认为是高等动物和人类所必需的微量元素[5]。碘的生物化学功能主要是通过甲状腺素表现出来[5]。甲状腺激素的生物作用在不同的发育阶段以及在不同的组织中有所变化。

锡在70年代初才被确认为是生命必需的微量元素。锡能促进蛋白质及核酸反应，并与黄素酶的活性有关。

第二节　痕量氟的测定

一、引　　言

氟在元素周期表中为第九号元素。它的核外电子层结构呈 $1s^2$、$2s^2$、$2p^5$，最外层有7个电子，因此特别容易获得1个电子达到饱和，成为－1价离子。在所有的元素之中，氟的电负性最大，具有很强的反应能力。氟的化学特性决定了其在外环境中分布的广泛性，也就决定了其在生物体中几乎无处不在。

氟在人体内的分布既是分散的，又是相对集中的，几乎人体的所有器官内均包含氟。含氟量最多的是骨骼和牙齿，含量约为200～300μg/g，最高可达800μg/g以上，占人体总含氟量的90%以上。软组织中含氟最多的是皮肤，约为3～50μg/g。氟及氟化物不在甲状腺和唾液腺中积聚，即使摄入过量的氟，它也不与碘在甲状腺中竞争。人体主要脏器的含氟量(以干重计，单位为μg/g)为：主动脉166.3，胃26.6，肝5.4，肺12.4，脾16.7[2]。

准确测定各种器官、组织中的氟含量是至关重要的，多年来一直是氟化学中的重要课题。随着近代分析仪器的发展，测定氟的方法也层出不穷。

二、人发中氟的测定

(一)氟离子选择电极法测定人发等生物样品中的氟化物[6,7]

氟电极是通过测定样品中氟离子的活度而间接测定氟化物的，因为活度＝活度系数×浓度，所以一般是利用电动势与浓度的线性关系，直接求出样品中氟离子的浓度。

测定发(或骨)中氟，为避免氟的损失，需在碱性环境中进行，应当采用干法灰化，常用钙盐或镁盐作固定剂。灰化时间2～4h，温度600℃，用重蒸水溶解，定容待测。测定时，吸取一定量试液于50mL容量瓶中，加入10mL总离子强度缓冲溶液(称取58.8g二水合柠檬酸钠和85.0g硝酸钠，用重蒸水溶解，以1∶1盐酸调至pH＝5.5～6.0转入容量瓶中定容为1L。此液含0.2mol/L柠檬酸钠～0.1mol/L硝酸钠)，用重蒸水稀释至刻度，转入100mL烧杯中，以氟电极为指示电极(阴极)，甘汞电极为参比电极(阳极)，于PHS-2型酸度计或离子计上在搅拌状态下平衡5min，测定电位值 E(mV)，从工作曲线上求出氟含量，工作曲线的浓度范围为0.2～10.0μg/L。采用标准曲线法测定时，按下式计算

$$\text{氟化物含量}(\mu g/L)=\frac{C\times V_1}{V_2} \tag{6-1}$$

式中，V_1—测定体系之体积；V_2—取样体积；C—测定体系的氟含量。

对于组成变化较大的样品，由于其它离子的干扰影响测定，可采用标准加入法进行。测定时仍和标准工作曲线法同样取样，加入总离子强度缓冲溶液并定容，测定 E 值后，在测定体系中加入一定体积标准氟溶液(不大于总体积的 1/50)，以使测定体系电位改变 30～40mV 为佳。在同样条件下测定第二次 mV 值，从两次测定的 mV 差值计算试样中氟含量

$$C_F = \frac{X_1}{\left(\log^{-1}\frac{\Delta E}{A}\right)^{-1}} \tag{6-2}$$

式中，C_F—试样的氟含量；X_1—加入的标准氟量；$\Delta E(\Delta mV)$—两次测定之差；A—斜率。

(二)氟电极-微机联合测定人发中的氟[8]

将发样用 1%洗涤剂浸泡并清洗，用去离子水清洗几次，在 100℃烘干(约 2h)，把头发剪成 1mm 长，放入干燥器备用。在测定时取 40～50mg 发样，用带有助燃纸的滤纸包起来，在氧瓶中燃烧并用 15mL 总离子强度调节缓冲溶液(TISAB)[9]吸收燃烧产物，冲洗盛样品的容器，定量转移溶液到 25mL 容量瓶中，并用 TISAB 溶液稀释至刻度，吸取 10.00mL 溶液于烧杯中，放入电极，用电磁搅拌器以低速搅拌溶液，当达到平衡时，记下电位 E_1(mV)读数，用微量注射器将 400μL 标准氟溶液(每次 100μL)加到样品中，记下电位值 E_2、E_3、E_4 以及 E_5，将 E_1、E_2……E_5 和相应的标准氟溶液的体积 $V_1=0$、$V_2=0.1$mL 和 $V_5=0.4$mL 输入卡西欧 Fx-702P 程序库中，微机则可输出样品中氟的浓度。空白随样品进行测定，从打印出来样品溶液的浓度可以计算氟含量，公式为氟含量(μg/g)=(样品摩尔浓度－空白摩尔浓度)×C_p×25mL/样品重量(g)，C_p 是样品摩尔浓度的当量 μg/mL。用本法测定人发含氟量在 112.6～35.0μg/g 时，其相对标准偏差为 1.82%～4.70%($n=7$)，回收率为 97.9%～103.5%($n=4$)。通常测定时，标准加入液的浓度控制在 50～100 倍样品溶液的浓度，人发中氟含量随不同地区和环境而异，平均值约 50μg/g。

三、体液中氟的测定

(一)荧光分光光度计法测定生物液中的氟[10]

在室温下利用硅酮扩散作用，将生物液中的氟与其它组分分离开，依据氟化物对桑色素-钍络合物有荧光淬灭作用进行测定，此方法没有明显的干扰，并且可以进行超微量氟的测定。

将 750μL 血样放入 12×75mm 一次性聚苯烯试管中，加入 1mL 2mol/L 过氯酸溶液(以除去血中的蛋白)，摇匀并在 5 000r/min 离心 5～10min，上清液放入一次性聚苯烯小瓶中准备分析(含氟量 0～3μmol/L)。将 500μL 血放入 12×75mm 一次性聚苯烯试管中，加入 1.0mL 2mol/L 过氯酸，混合均匀并离心，制成含氟量为 10μmol/L 的氟标样，如含氟标样的浓度超过 10μmol/L 时，可用 150mmol/L NaCl 溶液稀释到 10μmol/L，同上用过氯酸处理，以得到含过氯酸大约 1.0mol/L 的分析样品。在所有的情况中，空白样品和校正样品的制备方式应与未知样相一致，以便未知物含氟浓度能直接地与标准样进行比较。测量时，吸入含氟 10μmol/L 的样品，先与碳酸氢钠消泡溶液混合，然后再与酸化的硫酸(HMDS)混合，促使氟化物释放到空气中，持续 70s，气相移入聚乙烯消泡室与桑色素-钍溶液混合，然后分三步加至样品流，在消泡后立即以 0.42mL/min 流速加入桑色素-钍溶液，以便于气相的清洗，样品流泵出后再以 1mL/min 速度分两次加入桑色素-钍试剂，混合后，持续大约 2min。该试剂流经过消泡后通过荧光计的流动池，进行测量，激发波长为 416μm，发射波长为 500μm。

所用仪器为 Perkin-Elmer 203 型荧光分光光度计，1×1×10mm 流动池，氟的流路如图 6-1 所示。

(二)用分子吸收光谱测定血、尿等生物样品中的氟[11]

用铝基体溶液适当稀释样品，一次进样，直接对氟进行自动化测定。各种型式的有机氟化合物采用联苯钠试剂转换成无机氟，将样品注入石墨炉进行分析。

(1)无机氟。样品适当稀释，使含氟量在 0.1～0.5μg/mL，取稀释后的样品 900μL，加入 100μL 铝基体溶液Ⅰ(含 0.1mol/L 硝酸铝，即 37.513g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$/L 的水溶液；0.05mol/L 硝酸镍，即 14.541g $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$/L 的水溶液；0.05mol/L 硝酸锶，即 10.582g $Sr(NO_3)_2$/L 的水溶液)，在注入石墨炉前，使样品溶液中 Al^{3+} 的浓度为 0.01mol/L，无机氟的标样(0.0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5μg/mL)同样用铝基体溶液Ⅰ来稀释，将样品及标样注入石墨炉中，在 227.5nm 波长处测量吸光度，样品中氟的含量从标准工作曲线中查得。干燥、灰化、原子化及其它测

量条件列于表 6-2-1 中。

表 6-2-1　AlF 分子吸收光谱测氟工作条件

步　骤	条件说明
进样	基体溶液 + 样品 25μL
干燥	150℃
	30s(升温)
	20s(保持)
灰化	700℃
	10s(升温)
	10s(保持)
原子化与测量	2 200℃
	0s(升温)
	10s(保持)
	停止气流

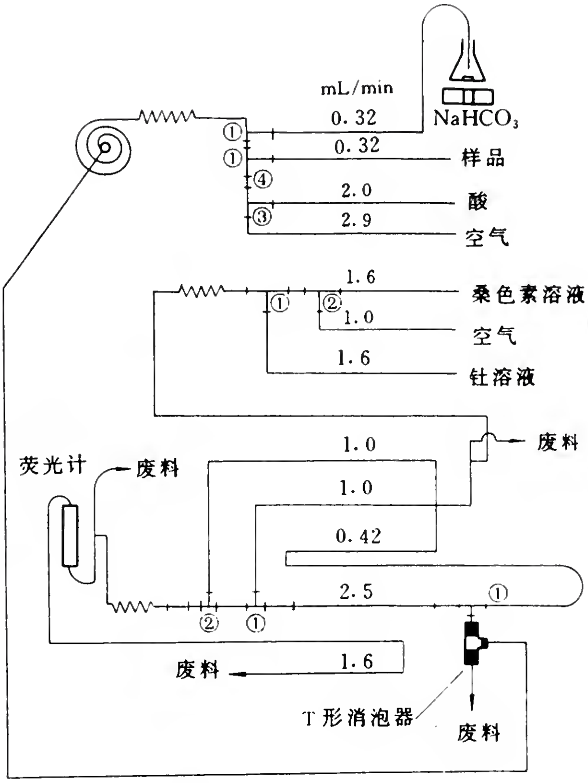


图 6-1　测氟流路图

(2)有机氟。取 20μL 血样于 5mL 的聚丙烯试管中，加入 500μL 乙醚，加 5μL 70％高氯酸，放在超声波发生器上振荡 15min，使样品中的含氟有机物萃取到有机相中，在试管中加入 2mL 联苯钠试剂(闪点 30℃)，瞬间塞好，把试管放到摇床上或手工摇动 10min，进行反应。加入 0.5mL 水，强烈摇动 10min，使氟化物萃取到水相中，在 2 500r/min 下离心 2min，吸取上清液，用乙醚洗水相两次(每次 0.5mL)，在水相萃取物中加 1mL 二苯基硅酮油溶液(DPSD，2g DPSD 溶解在 1L 的甲苯中)，加 1mL 冰冷的 70％高氯酸，摇动 10min，氟作为二苯基氟硅烷(DPDFS)进入有机相中，在 2 500r/min 下离心 5min，将 750μL 的 DPDFS 溶液转移到另一盛有 100μL 浓氨水的试管中，摇动 10min，氟离子反萃进入水相，离心，上层有机相被吸出，水相用正庚烷(0.5mL)洗两次，再用 400μL 水稀释，转入自动进样器，按照程序取 50μL 反萃样，加 50μL 铝基体溶液Ⅱ(把铝基体溶液Ⅰ稀释 10 倍)，注入石墨炉进行测定。有机氟标准溶液(0、1、2、3、4、5μg/mL)按上述步骤同样处理，样品中的氟含量由标准工作曲线获得。

所用仪器为 Perkin-Elmer 4000 型吸收分光光度计。

(三)氟离子选择电极法测定血、尿等生物样品中的氟化物[6]

血、尿中氟可直接取样，经适当稀释后，调节 pH＝5.5～6.0 即可测定。每次测定前，应使氟电极保持同一数值，即用无离子水洗至 340mV 以上，再用空白洗至 320mV，进行下一次测定。

标准曲线的绘制：于一系列 50mL 容量瓶中分别加入 10，50，100，250，500μg 氟标准液，10mL 总离子强度缓冲溶液，用重蒸水稀释至刻度，即为 0.1，1.0，2.0，5.0，10.0μg/L。摇匀，依次由稀到浓转入 100mL 烧杯中，以氟电极为指示电极(阴极)，甘汞电极为参比电极(阳极)，于 PHS-2 型酸度计上在搅拌状态下，平衡 5min，测定电位值 E(mV)，于半对数坐标纸上绘制 E-lgC_F 曲线。

其它操作、计算等参见本章第二节二(一)。

(四)利用开放式灰化技术-氟离子选择电极法测定血液中的总氟[12]

低氟醋酸镁选作氟的固定剂，灰化在铂坩埚中进行，采用氟电极直接测定灰化液中的氟，对于总氟含量为 0～0.5μg 时，测量的相对标准偏差为 15％。

游离氟的测定：在 1mL 血样中加入 0.1mL 总离子强度缓冲液[14](TISAB-Ⅲ；orion 配制)，用氟电极(crion9609 型)直接测量样品中的游离氟，用单点加入法进行计算。

总氟的测定：在 5mL 铂坩埚中，放入 0.5 或 1mL 的血样，加 0.1mL 固定剂溶液(低氟的醋酸镁作固定液，在

铂坩埚中，放35mL蒸馏水和14.5mL无水乙酸，称3g 99.5%的镁条，一份一份地加入，加热完成反应，直到pH显强碱性，冷却，用蒸馏水稀释至100mL)，搅匀，在500W红外灯下蒸干，把坩埚放在Hoffman电炉上方的泥三角上加热10min，温度270℃，调整泥三角的高度，使温度达到650℃，加热30min，偶尔用勺搅拌一下，以促使其矿化，冷却坩埚，加入1mL 10%(V/V)醋酸和0.1mL TISAB-Ⅲ，平衡10min，用Philips PW-9409型数字pH计测定，用单点加入法计算氟的浓度。

蛋白质结合的氟可以通过从总氟中减去游离的氟(离子型氟化物)而得到，矿化过程和测氟过程必须是在没有外部氟污染的条件下进行。

(五)利用微扩散——离子选择电极法测定牛奶中可离解氟[13]

利用扩散技术将可离解的氟与其它干扰离子分开，增加了有机样品中氟的浓度，可改善分析的准确度和精密度。

氟化氢扩散：0.2mL 0.5mol/L的氢氧化钠甲醇溶液加在培养皿上(预先用丙酮处理以保证扩散的一致性)，盖上盖子在60℃的炉中干燥3min，放入干燥器。牛奶(2mL)或标准氟溶液放入培养皿，随后加入4.0mL 8.0mol/L过氯酸和0.2mL 1.0mol/L硝酸银以除去存在的氯离子，培养皿放在玻璃盘上并在60℃的炉中放置20h，20h以后，移开盖子并放入干燥器保存。分析时，用2.0mL TISABⅡ[14](用水稀释1+1)溶解，用氟离子选择电极来测量(所有样品都需摇动30s，然后稳定3~5min)。

HMDS(六甲基二硅氧烷)扩散：培养皿盖上在距边缘1.5cm处有一些小孔，盖子用丙酮预处理，以防止液滴扩散，在盖子上分8滴加入总量为50μL 0.5mol/L NaOH溶液，把盖子盖上，培养皿的四周用薄膜密封起来，牛奶(2mL)或标准氟溶液通过小孔加入，随后再加入用HMDS饱合过的2mL 4.0mol/L过氯酸，然后很快地用薄膜把孔封住，把培养皿放在摇床上，在室温下振荡6h(20~23℃)，摇动是匀速水平方向的，不能有任何的飞溅，6h以后取出培养皿，使液滴在干燥器中干燥，用50μL 0.5mol/L HCl和50μL TISABⅡ(pH=5.2)溶解，用氟离子选择电极测定氟的浓度。

两种方法测量的结果是一致的。对于氟化氢扩散法来说，回收率为86.0%~106.0%($n=5$)，相对标准偏差为3.7%~6.9%($n=5$)，对于HMDS扩散法，回收率和相对标准偏差分别为93.0%~103.0%($n=25$)，2.5%~5.4%($n=5$)，当Al存在超过200μg/mL时干扰氟化氢扩散，对HMDS扩散没有任何干扰。

(六)离子色谱法测定尿中氟[15~17]

利用涂敷十六烷基二甲基正丁基溴化铵的ODS柱对尿中痕量游离氟进行测定，尿中的其它有机和无机阴离子对氟的测定几乎没有影响，方法的相对标准偏差2.95%($n=5$)，回收率为98.3%~101.3%($n=5$)。

取5mL尿样，用重蒸去离子水稀释到10mL，稀释液通过一个阳离子交换树脂柱(DOWEX 50W-X8，H^+形式)，以除去尿中的阳离子，再把样品液稀释5倍，注射到色谱中，20min内可得到氟的色谱图，最大的响应波长为254nm，色谱柱用清洗液冲洗20min，以除去强保留的阳离子，然后用淋洗液调整至下一次进样，氟化物的浓度由校正工作曲线获得。

分析用色谱柱(150×4.6mm ID)用ODS树脂填充(C_{18}，AG-120；Shiseido)，涂敷十六烷基二甲基正丁基溴化铵(CDMBUA Br，由十六烷基二甲基铵与正丁基溴化物合成，并经硅胶纯化)，CDMBUA Br柱的交换容量为0.08meq/g，理论板数为4 800(对F而言)，柱子的再生可通过先用甲醇冲洗再涂敷CDMBUA Br来完成[18]。

所用离子色谱由CCPD泵、UV8000可变波长检测器、CO-8000色谱箱和YEW3066记录仪组成，色谱条件列于表6-2-2中。

表6-2-2 色谱条件

色谱柱	ODS柱涂敷十六烷基二甲基正丁基溴化铵	注样量	100μL
流速	0.8mL/min	淋洗液	0.8mmol/L烟酸盐-0.01mmol/L尿酸盐(pH=9.0)
柱温	35℃	清洗液	5.0mmol/L烟酸盐-0.1mmol/L尿酸盐(pH=9.0)

（七）气相色谱法测定血样中痕量氟[19]

氟化物经衍生化反应后，形成荧光烷基硅烷类化合物，经苯取后由气相色谱测定，在含氟量为 10～50ng 时，方法的精密度＜5%。

取 0～50μL 1μg/mL 的氟化物标准液或血样于聚丙烯试管中，加 5mL 1.2mol/L HCl，加 1mL 新制备的 2%（V/V）硅烷化试剂的正己烷溶液，混合，摇动 5min，静置 5min，将有机相转入锥形试管中，试管保存在冰中，以上操作皆是在 4℃ 的冷室中进行。测定时，取 4μL 有机相注入色谱仪进行分析，样品中的含氟量由工作曲线获得。

可用作硅烷化的试剂有：氯三甲基硅烷（CTMS），1-（三甲基硅）咪唑（TMSI），氯（氯乙基）二甲基硅烷（CCEDMS），1-（乙基二甲基）咪唑（EDMSI），氯（异丙基）二甲基硅烷（COMPS），1-（异丙基二甲基硅）咪唑（PDMSI），氯（四丁基）二乙基硅烷（CBDMS），1-（四丁基二甲基硅烷）咪唑（BDMSI）和氯三乙基硅烷（CTES）。对氟的测定，从反应温度、反应灵敏度、重复性以及处理的难易来说，最好的萃取剂为 CTES。完成衍生化反应的温度和时间：对于 CTMS 和 EDMS 为 4℃，5min；对于 PDMS 为室温，30min；对于 BDMS 和 CTES 为室温，90min。各种衍生化萃取物的工作曲线参数列于表 6-2-3 中，斜率（也就是每 1ng F 对应的峰面积）说明了测定的灵敏度。

所用仪器为 Shimadzu GC-9A 气相色谱仪、氢火焰检测器和 C-R3A 数据处理机；操作条件为：注射口和检测器的温度 230℃，检测器增益 100（档），氮气流速 30mL/min，氢气压力 0.6kg/cm，空气压力 0.5kg/cm，对于各种衍生萃取物的详细测定条件列于表 6-2-4 中。

表 6-2-3　各种衍生化萃取物的校正数据

萃取剂	斜率①	γ②	相对峰面积③
CTMS	113.7±6.4	0.998 4	1 200±48
TMSI	104.7±5.3	0.999 0	1 079±170
EDMSI	160.0±6.5	0.999 2	1 571±130
CPDMS	195.6±17.8	0.995 8	2 078±230
PDMSI	186.2±12.6	0.999 0	1 768±230
BDMSI	199.5±4.6	0.999 7	1 978±180
CTES	211.1±5.5	0.999 7	1 970±86

①校正曲线斜率的标准偏差（n＝3）。

②相关系数。

③10ng F 峰面积的标准偏差（n＝3）。

表 6-2-4　不同氟衍生物测定的色谱条件

萃物剂	色谱柱	初始温度（℃）	保留时间（min）
CTMS	A	70	1.36
TMSI	A	70	1.36
CCEDMS	A	70	1.38
EDMSI	A	70	1.38
CPDMS	A	70	3.37
PDMSI	A	70	3.37
CBDMS	B	80	2.46
BDMSI	B	80	2.46
CTES	C	70	2.17

A 柱：15%OV-101，Chromosorb W，AW，DMCS

B 柱：15%OV-101，Chromosorb W，AW，DMCS

C 柱：3% OV-3/3% OV-61（1：1），Chromosob W，AW，DMCS

A 柱和 C 柱为 3m×3mm ID；B 柱为 2m×3mm ID；温度程序：70℃（3min），20℃/min，200℃（5min）；80℃（5min），20℃/min，200℃（5min）。

四、脏器和软组织中氟的测定

（一）微量扩散分光光度法测定软组织中的氟化物[20]

在聚丙烯小瓶的盖中插入一张恰合尺寸的圆形滤纸，用 100μL 1mol/L NaOH 溶液浸渍。称取冻干的均匀试样放于小瓶的底部（软组织材料如小虾组织、企鹅肝组织等约称 100mg，骨骼试样少于 10mg），加 2mL 70% 冷高氯酸，立即用准备好的小盖盖住小瓶。将所用小瓶放在一托盘上，再用同样尺寸的一个托盘盖住，上面放一重物以防小盖脱开，放入烘箱内于 60℃ 分解 18～24h。滤纸压挤在小盖和瓶的边缘之间，起到密封的作用（见图 6-2），如果试样含有高浓度的氯化物，则滤纸被浸蚀而变黑，为避免此现象，在加高氯酸之前，按每毫克氯化物加约 10μL 40% 高氯酸银溶液，然后进行扩散，此时扩散的时间需 36～48h。在微量扩散后，夹住干滤纸，将其插入聚丙烯试管中，加 2mL H_2O 溶解吸收的盐类，滤纸保留于试管中，加 100μL 10^{-3}mol/L 茜素络合剂（将茜素-3-甲基亚氨-N，N-＝乙酸染料用几滴氨水溶解，用水稀释至 1L 配成 10^{-3}mol/L 溶液）作为 pH 指示剂（pH4.5），摇匀，加入约 70μL 10% 高氯酸直至颜色由红变黄（pH4.5），这就是所谓的"反提取物"。加 5mL 镧-茜素络合剂混合剂（取 200mL 茜素络合剂溶液与 200mL 10^{-3}mol/L 硝酸镧溶液、50mL 乙酸盐缓冲液（2mol/L，pH4.5）及 400mL 丙酮混合制得，当日配制），塞好，振荡，试样和标准的总体积均为 7.17mL，放于暗处 60min 使发色完全，用 5cm 吸收池

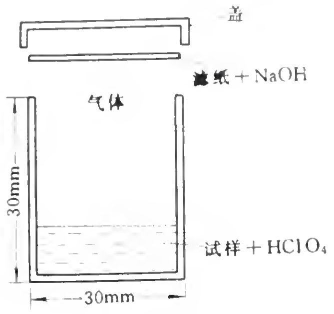


图 6-2　微量扩散中用的聚丙烯瓶

于双光束分光光度计上，622nm 波长下相对空白溶液（加 0.3mL 1mol/L NaOH、5.7mL H_2O 及 0.3mL 10^{-3}mol/L 茜素络合剂于聚丙烯试管中，加约 210μL 10％高氯酸至颜色由红变黄，加 15mL 混合试剂，放于暗处 60min）在 Becman 29 型分光光度计上测量吸光度。样品中的氟含量可由校正工作曲线获得。在 0～4μg/ 7.17mL 含量范围内线性关系良好，校正曲线斜率为 0.434（波长 622nm），截距为 0.000 6，相关系数 0.999，对磷虾试样，采用直接读数和标准加入法检验了微量扩散-分光光度法的回收率，10 个试样重复测定的结果表明：回收率值为 90.3％，其范围为 86.5％～98.6％。对企鹅肝组织均浆试样进行了回收率的检验，在微量扩散之前，每份试样中加入 1μg 氟化钠，回收率由氟化物的计算值和测量值之差进行计算，其范围为 88％～102％（平均 94％）。

（二）氟离子选择电极法测定生物样品软组织中的氟[20]

所用仪器为 Orion 96-01 氟离子选择电极，带标准加入法程序的 PMX 型 pH/mV 计，Servogor RE-511 型纸带记录器。

样品处理参见本章第二节四（一）。

在微量扩散后，按上述分光光度法中的步骤得到反提取物，分取 1mL 此液放入一个稍比电极端头大一些的聚丙烯小瓶中，加入 1mL TISAB（总离子强度缓冲液，58g 氯化钠、57mL 无水乙酸及 4g CDTA 溶于 500mL 水中，调节 pH 至 5.5，用水稀释至 1L），将瓶固定在搅拌器上，按 50r/min 旋转，当纸带记录器上的毫伏读数稳定在 0.1mV/min 之内时记录读数值。

表 6-2-5　茜素络合剂分光光度法与氟离子选择电极法的比较

试　样	样　重 (mg)	氟化物（μg/g）		差　值	
		茜素络合剂法	电极法	（μg/g）	（％）
小虾片	199.6	30.3	33.8	3.5	10
	216.7	30.7	32.9	2.2	7
	51.1	1 242	1 277	35	3
磷虾片	52.4	1 209	1 244	35	3

用氟离子选择电极法和分光光度法测定了小虾和磷虾试样中的氟化物，结果列于表 6-2-5 中。

从表 6-2-5 中可以看出，两种方法的结果基本一致，电极法的结果比分光光度法高 3％～10％，氟化物含量低时，差别较大，由于电极平衡慢或不完全，电极法的读数通常偏高。

五、钙化组织样品中氟的测定

（一）利用氟铝分子吸收光谱测定骨中氟[21～23]

通常，磷酸盐的存在对利用 AlF 分子吸收光谱（AlF MAS）方法测定氟含量产生严重干扰，但当钙存在时，特别是当磷、钙的比例类似于磷酸钙中的比例时，不存在干扰且 AlF 的信号得到了增强，这是利用此方法测骨灰中氟含量的基础。

准确称量 3～5mg 骨灰，放入 5mL 聚苯乙烯试管中，加 0.2mol/L 的甲酸（按 1mg 骨灰加 1mL 酸计），塞上塞子，摇匀，并在摇床上低速振荡几分钟，以便充分溶解骨灰。取 1mL 样品溶液，加 100μL 铝基体溶液（0.1mol/L 硝酸铝，37.513g/L $Al(NO_3)_2\cdot 9H_2O$ 水溶液，0.05mol/L 硝酸镍，14.541g/L $Ni(NO_3)_2$ 水溶液和 0.05mol/L 硝酸锶，10.582g/L $Sr(NO_3)_2$ 水溶液）上机测定。

在含氟量为 0.2，0.4，0.8，1.2，1.6 和 2.0μg/mL 的各 0.5mL 标样中，分别加入 0.5mL 酸化的磷酸钙溶液Ⅰ（1g 低氟的磷酸钙溶于 500mL 0.4mol/L 甲酸中），制成氟的标准液，分别取 1mL 氟的标准液，加 100μL 铝基体溶液，上机测定。进样量视样品中的含氟量而不同，取 5～99μL，标样和样品溶液应取相同体积，注入石墨炉后在 227.5nm 处得到相应的吸光度，由吸光度通过工作曲线转换成骨灰中的氟含量 μg/g，如果骨灰中氟含量多于 0.8μg/mL，需用酸化磷酸钙溶液Ⅱ（以同体积的水稀释Ⅰ溶液）进一步稀释，然后再进样测量。

表 6-2-6　石墨炉升温程序

步骤	温度（℃）	升温（s）	保持（s）	其它
1	90	25	25	
2	150	20	15	
3	700	10	10	基线校正
4	2 200	0	10	停止通气
5	2 600	1	3	

采用 Perkin-Elmer 4000 型原子吸收光谱仪，炉子升温程序列于表 6-2-6 中。

(二)利用微扩散离子选择电极法测定动物骨骼中的氟离子[24]

扩散池备有水夹套,以便控制温度,池体分为上、下两部分,在下部进行衍生化,氟离子形成挥发性的三甲基氟硅烷(TMFS),在上部用碱液吸收,用氟离子选择电极进行测定。对骨中含大于 10μg/g 样品的测定相对标准偏差小于 3%。反应式为:

$$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3 + 2H^+ + 2F^- \longrightarrow 2(CH_3)_3SiF + H_2O$$

HMDS　　　　　　　　　　　　　　TMFS

$$(CH_3)_3SiF + NaOH \longrightarrow NaF + (CH_3)_3SiOH$$

选取剔除组织的老鼠骨头,在太阳下曝晒,直至干燥恒重为止,用不锈钢研钵研碎,盛在铂舟里,并放入石英玻璃管内。石英管放入管式燃烧炉中,在 500℃ 加热 2h,准确称取 5~100mg 骨粉,放入扩散池,池中放入一支用聚乙烯包敷的瓷棒,在支架上放一气体吸收杯,杯中盛有 2mL 0.1N NaOH 溶液和一支瓷棒(称量杯子的总重),盖好扩散池的盖子并使 40℃ 的热水进入夹套,用注射器经过盖上的管往扩散池中加入 5mL HMDS-$HClO_4$(2mL 六甲基硅烷,即 HMDS,放入 35mL 2.7N $HClO_4$,振荡 10min,静置 1h,吸取上层溶液),立即盖上小盖,在 40℃ 下搅拌 3h,打开扩散池的大盖,并取出吸收杯,冷却到室温以后,称量杯子并计算从 0.1N NaOH 蒸发掉的 H_2O 量,移取 1mL 吸收液到 8mL 聚丙烯管中,用 0.1mL 1N HNO_3 中和,加 1mL 总离子强度缓冲溶液(TISAB,在 500mL 水中溶于 57.8g $NaNO_3$,0.3g 二水合的柠檬酸钠和 57mL 醋酸,利用 5N NaOH 调节 pH 到 5.3,将溶液转入到 1L 容量瓶中,用水稀释到刻度),插入氟离子选择电极,用配有电压计的电磁搅拌器进行搅拌,5min 后测量电压值(当氟含量少于 10^{-5}mol/L 时,至少在 10min 以后再读 mV 值)。

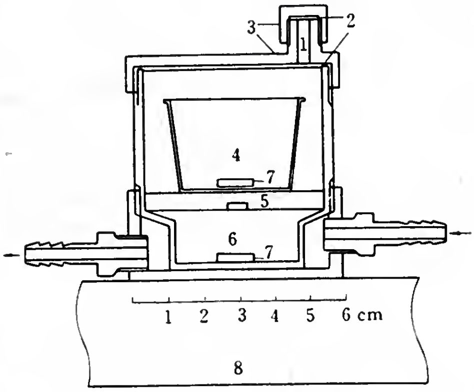


图 6-3　微扩散池

1—试剂注入口;2—聚乙烯密封垫;3—螺帽;4—聚丙烯杯;5—支架;6—样品室;7—聚乙烯包敷的瓷棒;8—电磁搅拌器

移取 1mL 标准溶液到聚丙烯试管中,依次加入 1mL 0.2N NaOH,0.2mL 1N HNO_3 和 2mL TISAB 缓冲溶液,在同样条件下测定电压值,用电压值对氟浓度的对数作图得到工作曲线,按式(6-3)计算骨样中氟的含量(μg/100mg)。

$$\text{氟含量}(\mu g/100mg) = [\text{氟浓度}(mol/L) \times \text{吸收液体积}(mL) \times 2.1 \times 1.90 \times 100] / \text{骨样的重量}(mg) \times 10^{-3} \tag{6-3}$$

吸收液的体积由 2mL(最初的 0.1N NaOH 体积)减去蒸发掉的 H_2O 体积。

氟离子选择电极为 Orion 96-09 型,扩散池如图 6-3 所示。

六、其它样品中氟的测定

(一)铝-水杨基荧光酮荧光光度法测定痕量氟[25]

在 pH 5.8 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中,Al^{3+} 与水杨基荧光酮(SAF)生成络合物,使 SAF 的荧光猝灭,加入 F^- 后,SAF 的荧光增强,荧光强度与 F^- 的含量在 0~6μg/25mL 范围内呈线性关系。

取 200mL 自来水样,通过市售强酸性阳离子交换树脂柱(用 50mL 1mol/L 的 HCl 通过交换柱,再用蒸馏水洗至 pH 6.5 左右),用 30mL 蒸馏水洗柱,收集流出液定容到 250mL,分取 10mL 于 25mL 容量瓶中,加入 3.0mL 1μg/mL 的 Al^{3+} 标准液(用高纯金属铝配制),2.0mL 0.01%SAF 和 10mL pH5.8 的 HAc-NaAc 缓冲溶液,用蒸馏水定容,在 60℃ 恒温水浴中放置 30min,冷却后在 RP-540 荧光光度计上,用 λ_{ex} = 495nm 激发,于 λ_{em} = 525nm 处测定荧光强度,依据标准曲线法测定水样中 F^- 的含量。

SAF 可与多种高价金属离子如 Cr(Ⅵ),Co^{2+},Mo(Ⅵ),Ti(Ⅳ)等生成络合物,而 Fe^{3+},Th^{4+},Ti(Ⅳ)等又能与 F^- 生成稳定络合物。当 F^- 含量为 2.0μg/25mL 时,各种离子的允许倍数见表 6-2-7,由表 6-2-7 可见,大部分阴离子允许共存量较大,而大部分金属阳离子对测定有干扰,因此当进行实际样品测定时要根据样品实际情况采取适

当分离步骤，如通过强酸性离子交换树脂等，可消除共存阳离子对测定的干扰。

（二）离子选择电极法测定水等样品中的氟化物[26,27]

在 pH4～6 范围内，在适宜的缓冲溶液中，氟离子浓度在 10^{-5}～10^{-1}mg/mL 范围内，电极电势 $-E$(mV)与 pF($-\log F^-$)呈直线关系。方法的检出限为 0.1μg/mL，回收率 93.3%～108%，标准偏差为 0.06，相对标准偏差为 2%。

表 6-2-7　共存离子的影响

共存离子	允许倍数	共存离子	允许倍数	共存离子	允许倍数
Cu^{2+}	0.5	Cr^{3+}	0.5	Pb^{2+}	500
Fe^{2+}	0.5	Fe^{3+}	0.5	Mn^{2+}	500
Co^{2+}	50	Ni^{2+}	50	Ca^{2+}	500
V(Ⅴ)	10	Sn^{2+}	5	Cl^-	500
Ti(Ⅳ)	0.5	Zn^{2+}	500	NO_3^-	500
Cr(Ⅵ)	5	Mg^{2+}	500	PO_4^{3-}	500
Mo(Ⅵ)	5	EDTA	0.5	SO_4^{2-}	500

水、饮料等液体样品：取 25mL 试样加 10mL 缓冲溶液（称取氯化钠 58g，柠檬酸钠 3.48g，取冰醋酸 57mL，依次溶于少量水中，用 10mol/L 氢氧化钠调到 pH5，稀释至 1 000mL摇匀），搅拌数分钟后读取 E 值，查工作曲线可得出试样含氟量。

食品及粮食类试样：准确称取 1g 试样于瓷坩埚中，加入 10mL 10%硝酸镁作氟固定剂，在 550℃ 灰化 4h，用少量水将灰分转移至 50mL 容量瓶中，加 5mL 2mol/L 盐酸使之溶解，密闭提取 1h，加 25mL 缓冲液（0.3mol/L 乙酸钠溶液，0.75mol/L 柠檬酸钠溶液，临用时等体积混匀），以水定容，摇匀测定（PHS-3C 型数字酸度计，201 型氟电极，232 型饱和甘汞电极）。

矿物质：准确称取 0.5g 试样于镍坩埚中，加入 2.5g 氢氧化钠、1.5g 氢氧化钾，置于马福炉中，在 690℃ 熔融。取出冷却后用热水浸提，冷却后用水转移至 100mL 容量瓶中，以水定容并摇匀，次日取 10mL 上清液于 50mL 容量瓶中，加两滴溴甲酚紫指示剂（0.1g 溶于 20mL 无水乙醇，加 80mL 水），用硝酸（1+1）调至溶液由紫变黄，加 25mL 缓冲溶液（柠檬酸钾 250g，加 400mL 水，用 1mol/L 硝酸调到 pH6，加水至 500mL），以水定容，摇匀后测定。

含氟量在几十至几百微克/毫升的试样，采用标准加入法，含氟量低时，采用标准工作曲线法。

第三节　痕量硒的测定

一、引　　言

硒的原子序数为 34，电子层结构为(Ar)$3d^{10}$，$4s^2$，$4p^4$。由于在周期表中的特殊位置，使硒除具有非金属性外，还具有部分金属性。因此，硒具有多种氧化态：−2，0，+4，+6。在生物体内硒能以低分子量化合物存在，也能以高分子量化合物形式存在。

硒对生物界的不同效应以及在环境中的迁移转化规律不仅取决于它的总浓度，同时更取决于它的形态。在生物样品中，存在着对 Se^{2-}，Se，Se(Ⅳ)，Se(Ⅵ)以及总 Se 的测定要求。但目前对 Se^{2-}，Se 及 Se(Ⅵ)的直接测定尚未有合适的方法，通常是先转化为 Se(Ⅳ)，通过测定 Se(Ⅳ)而得知 Se^{2-}，Se，Se(Ⅳ)，Se(Ⅵ)及总硒量。因此，在测定之前必须对试样进行预处理，将 Se(Ⅵ)还原为 Se(Ⅳ)，将 Se^{2-}，Se 氧化为 Se(Ⅳ)。根据试样中的硒含量和实验条件，选择适当的测试方法十分重要。目前，常用的分析方法及其检出限列于表 6-3-1 中[28]。

表 6-3-1　硒的测定方法及检出限(μg/L)

方　法	检出下限	方　法	检出下限
中子活化法	0.3	发射光谱法	10 000
X 荧光法	1	火焰光度法	600
电位滴定法	8	分光光度法	200
极谱吸附波法	0.4	荧光分光光度法	1
阳极溶出伏安法	0.004	氢化物-原子荧光光谱法	0.13
阴极溶出伏安法	0.2	原子吸收	3.1
离子选择电极法	20	氢化物-原子吸收法	0.5
气相色谱法	0.02	催化极谱法	0.6

二、人发中硒的测定

(一)分光光度法测定人发中的硒

1. $TPC-I_3^-$ 体系间接光度法测量痕量硒[29]

基于亚硒酸(H_2SeO_3)在酸性条件下能氧化 I^- 生成 I_2，进而与 I^- 生成 I_3^-，利用水溶液中棕色 I_3^- 在 350nm 处有强烈吸收，对硒进行间接测定。加入表面活性剂 TPC(氯化十四烷基吡啶)有明显的增溶作用，测定含 Se(Ⅳ) 2.0μg 样品 10 次，相对标准偏差(RSD) = 3.9%。

剪取人发置于 100mL 烧杯中，加入中性洗涤剂(3%)50mL 浸泡搅拌 30min，用自来水冲洗至无泡沫，用水洗 3～5 次，将发样移入称量瓶中，80℃烘干。称取干发样 1.000g 于 50mL 烧杯中，加入 5mL HNO_3，滴加少量过氧化氢，消解成无色溶液，移入 60mL 分液漏斗中，调至 pH = 3(NaOAc-HCl 缓冲溶液)，加入 5mL 乙酸乙酯，萃取 12min，弃去水相，用 50mL 烧杯盛接有机相，蒸发近干，加入 1mL(1 + 1)HNO_3，破坏有机物，蒸发近干又无烟冒出时为止。冷却，用 2mL 5%HCl 浸取，移取 10mL 试液于 25mL 比色管中(带塞)，在盛有发样的比色管中(含 Se(Ⅳ)量在 0.35μg 以下)加入 1.0mL 1×10^{-4}mol/L KI、0.5mL 0.5% TPC、2mL 0.1mol/L HCl、1.0mL 0.02mol/L EDTA，用水稀释至刻度，50℃水浴加热 21min，冷却。在波长 350nm 处，用 1cm 比色皿，以试剂为参比在 751 型分光光度计上测定吸光度。

测定 5.0μg Se(Ⅳ)，以产生相对误差 $E\leqslant5\%$ 作为判定干扰存在与否的界限，以下离子(以 μg 计)：K^+，Na^+，Cl^-，NO_3^- (1×10^4)，NH_4^+ (9.8×10^3)，Al^{3+}，Ba^{2+}，Br^-，SO_4^{2-}，F^-，PO_4^{3-} (1×10^3)，Ca^{2+} (980)，Cu^{2+}，Ni^{2+}，Co^{2+}，Fe^{3+} (100)(Fe^{3+} 是迭加 EDTA 掩蔽后测定值)不干扰测定。

2. 利用催化显色反应测定人发中痕量硒[30]

在酸性条件下，硒(Ⅳ)催化氯酸钾氧化苯肼成偶氮离子，继而与变色酸偶联成红色偶氮化合物。在一定 Se(Ⅳ)浓度范围内，偶氮化合物吸光度与 Se(Ⅳ)浓度成正比。方法的最低检出限为 0.25ng/mL，在 EDTA 存在下可不经分离，直接测定人发中痕量硒。

对发样进行湿法消化后，用水溶解残渣，把溶液转移到 50mL 容量瓶中，分取 1.0mL(相当于 10mg 发样)于 10mL 比色管中，依次加入 2mL 0.02mol/L EDTA，2mL 0.2mol/L HCl-KCl 缓冲溶液，2mL 0.6mol/L $KClO_3$，2mL 0.03mol/L 变色酸，1mL 0.03mol/L 盐酸苯肼，用水稀释到刻度，摇匀，同时作空白。在沸水浴中加热 20min，取出后在冷水中冷却数分钟，用 1cm 比色皿，以空白作参比，在 721 型分光光度计上测定吸光度，从标准曲线上查得硒含量。

当测定硒含量 10ng 时，在上述实验条件下，下列各常见离子：Ca^{2+} (10 000)，Mg^{2+} (100)，Fe^{3+} (50)，Zn^{2+} (200)，Cu^{2+} (30)，V(Ⅴ)(2)，Ni^{2+} (10)，Co^{2+} (5)，Mo(Ⅵ)(5)，Pb^{2+} (50)，Mn^{2+} (5)(括号中数字是该离子为硒的倍数，其值都大大超过人发中的实际比值)，未见干扰。只是不加 EDTA 时，Cu^{2+}，Fe^{3+}，V(Ⅴ)有干扰。

3. 催化褪色光度法测定人发中微量硒[31]

单质硒对 S^{2-} 还原亚甲基蓝褪色反应具有催化效应。应用此指示反应吸光光度法可测定微量硒，方法的检出限为 2.0×10^{-8}g/mL，线性范围为 $2\times10^{-8}\sim1.0\times10^{-7}$g/mL，总硒量为 1μg 时，五次测定相对标准偏差小于 5%。

在枕部离头皮 0.5～0.8cm 处剪下头发，经洗涤、烘干，冷至室温后，称量发样适量(含硒 1μg/mL)，经混酸溶解(硝酸:高氯酸为 4:1)，加热蒸干，水溶残渣(1.0mL)置于 25mL 比色管中，依次加入 5mL 硼砂-NaOH 缓冲溶液(pH 9.8)，2mL 0.02mol/L EDTA，5mL 0.1mol/L Na_2S，1.0mL 0.5mol/L Na_2SO_3，10mL 三次蒸馏水，摇匀，同时制作空白，置于沸水浴中准确加热 5min，取出后立即置于冷水中冷至室温，分别加入 0.75mL 0.05% 亚甲基蓝，同时启动秒表记时，用 1cm 比色皿，以水为参比，于 612nm 波长下在 721 型分光光度计上测其 3min 时的吸光度 A 及 A_0(空白)求出相对吸光度 ΔA($\Delta A = A_0 - A$)，从 ΔA-硒量校正曲线上查得样品中的硒含量。

4. 动力学光度法测定人发中超痕量硒[32]

在硫酸介质中，痕量 Se(Ⅳ)具有催化加速碘酸钾、过氧化氢和中性红之间褪色反应的能力，在 0～0.2μg/25mL Se(Ⅳ)范围内，反应速率与 Se(Ⅳ)含量呈线性关系。灵敏度为 1.6×10^{-11}g/mL Se(Ⅳ)，相对标准偏差为 1.59%($n = 10$)，回收率为 98.5%。

剪取一定量的离枕部 2mm 处的人发置于 100mL 烧杯中，加入 50mL 3% 中性洗涤剂浸泡 30min，并不时搅拌

发样，后用自来水冲洗至无泡沫，再分别用蒸馏水和二次蒸馏水各洗涤5～7次，将发样移入称量瓶中，并在80～90℃下烘干。称取1.000g发样于50mL烧杯中，加入5mL HNO_3，滴加少量过氧化氢，低温消解成清亮无色溶液，移入60mL分液漏斗，调节溶液酸度(pH3)后，加入10mL pH3的缓冲溶液(由苯二甲酸钠和HCl配置)，摇匀，再加入2mL 0.2%铜试剂，5mL乙酸乙酯。萃取1～2min，弃去水相，用50mL烧杯盛接有机相，并在电炉上蒸馏至近干时，加入1mL(1+1)HNO_3破坏有机物，待试液蒸发至近干，并无烟冒出为止。取下烧杯冷却，用2mL 5% HCl浸取，移入25mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，吸取5mL试液于50mL比色管中(带塞)，取另一支刻度一致的50mL带塞比色管，分别加入0.5mL 2×10^{-3}mol/L中性红(HnR)水溶液，1.0mL 1.0×10^{-2}mol/L H_2SO_4，0.4mL 1×10^{-2}mol/L KIO_4溶液，0.4mL1:1(体积比)H_2O_2溶液，两者均用水稀释至25mL，摇匀，同时放入95℃恒温水浴中加热7min，迅速取出。在冷水中冷却3min，分别倒入1cm吸收池内，以水作参比，在534nm处，在721型分光光度计上测量溶液的吸光度 A_0 和 A_t，计算反应速率 $\log(A_0/A_t)$，在0～0.2μg Se(Ⅳ)/25mL范围内与 $\log(A_0/A_t)$ 成线性关系。A_t 为含Se(Ⅳ)起催化反应溶液的吸光度，A_0 为不含Se(Ⅳ)非催化反应溶液的吸光度。

当相对误差控制在±5%之内，在测定0.2μg Se(Ⅳ)/ 25mL时，允许2 500倍量的 Na^+，K^+，NH_4^+，Ag^+，Cu^{2+}，Mg^{2+}，Hg^{2+}，Ni^{2+}，Ca^{2+}，Mn^{2+}，Pb^{2+}，As(Ⅲ)，Al^{3+}，Mo(Ⅵ)，Cl^-，NO_3^-，PO_4^{3-}，S^{2-}，SO_4^{2-}；200倍的 I^-；150倍量的 Zn^{2+}；50倍量的 Sb^{2+}、Ge(Ⅵ)；10倍量的 Bi^{3+}；5倍量的 Fe^{3+}，Te(Ⅵ)存在。为了避免 Fe^{3+}，Te(Ⅵ)的干扰，提高方法的选择性，采用铜试剂(二乙氨基二硫代甲酸钠)-乙酸乙酯体系萃取分离，消除外来离子的干扰。

(二)荧光光度法测定人发中的硒[33]

用硒试剂2,3二氨基萘(DAN)与Se(Ⅳ)配合，环己烷萃取有机相于519.5nm测定荧光强度 F(378.2nm激发)，由 F 对硒浓度的标准曲线求得硒含量，方法的R.S.D为2.90%，回收率为86%～106%。

将发样于热水中用"洗洁精"洗净油污，再用蒸馏水和去离子水洗净，烘干(105℃)取发样1.000g放入聚四氟乙烯(PTFE)坩埚中，加2mL浓 HNO_3、2mL $HClO_4$ 搅拌至糊状，再加4mL浓 HNO_3，随之于水浴上加热约5min，溶液呈紫红色，赶尽泡沫后放入PTFE密封外套中，置于高压釜内拧紧上盖，放入烘箱中，以如下顺序升温：120℃，0.5h；140℃，0.5h；160℃，1h；180℃，3h；自然冷却。完全消解后，溶液呈淡黄绿色。将消解液转入50mL量瓶中，坩埚及外套内壁洗涤液一并转入容量瓶，定容。测试时，于100mL三角瓶中移入7.50mL消解液，加水26mL，加入1mL 1%盐酸羟胺，1mL 2.5%EDTA，4mL DAN液，调pH至2(使总体积约40mL)，于70℃水浴中加热15min，立即以流水冷却，然后加入10mL环己烷，于旋涡混合器上振荡1min，暗处静置分层，取上层有机相测荧光强度。硒含量在0～0.35μg/10mL范围内线性关系良好。

当测定含硒量0.3μg，在上述实验条件下，300μg(1 000倍)的 Cu^{2+}，Zn^{2+}，Mg^{2+}，AsO_3^{2-}；100倍的 Pb_2^{2+} 及20倍的 Ag^+，Cd^{2+}，Bi^{3+} 均无干扰。在EDTA存在下，100倍的 Fe^{3+}，Sn^{4+} 不干扰；1mL 70% $HClO_4$，67% HNO_3 均不影响测定，不增加本底。稳定剂盐酸羟胺的使用亦无明显的影响。

(三)光温控制石墨炉原子吸收法测定人发中硒的含量[34]

发样用白猫洗洁精洗净，去离子水反复冲洗，常温晾干，取100mg于有刻度带塞试管中，加1mL 4:1硝酸和高氯酸，放入干燥器中消化后，加1mL 0.005μg/L硝酸铜溶液，待测。在日立28000型原子吸收分光光度计上进行测定。分析条件：灯电流8mA，波长196nm，狭缝1.3nm，干燥温度80～120℃(30s)，灰化温度400～400℃(30s)，原子化温度2 400～2 400℃(10s)，清除温度2 800～2 800℃(3s)。

测定的检出限为 2×10^{-9}g，当硒含量为 80×10^{-9}g时测定的相对标准偏差为8.14%，回收率为95.6%。

(四)微分阳极溶出法测定人发中痕量硒[35]

将头发放入烧杯里，于45℃中性洗涤剂(1%)中浸泡30～60min，然后用水洗至无泡沫为止，再用去离子水洗3次，无水乙醇洗两次，于滤纸上晾干。准确称取0.1g头发放入石英消化管中，加0.3mL高氯酸，0.05mL过氧化氢，置于紫外消化反应器中，受辐射消化至样品由黄绿色变成无色为止(约1h)，冷却后定容待测，测定条件详见本章第三节五(一)。

(五)催化极谱法测定人发中微量硒[36]

采用亚硫酸钠-高碘酸钾极谱催化波体系测定人发及血中的微量硒，10次测定的相对标准偏差为5.51%，低温消化(150℃)的回收率为98%～106%，高温消化(200℃)的回收率为96%～102%。

称取预先洗净烘干的人发样品 0.05～0.1g 于 25mL 烧杯中，加入 5mL HNO_3，数滴 H_2O_2，2mL $HClO_4$，盖上表面皿，在低温电热板上消化，至溶液澄清后，将样品继续升温加热并保持溶液微沸 1h，再将溶液加热至徐徐冒 $HClO_4$ 白烟，取下放凉，用少许水冲洗表面皿，并补加 0.5mL HNO_3 及 0.5mL $HClO_4$，搅匀，将溶液控制在 5mL。分取 1mL 此试液于 10mL 小烧杯中，加入 2 滴 $HClO_4$，盖上表面皿，在高温电热板上蒸至体积为 0.3mL 左右，取下。用少许水冲洗表面皿，加入 1mL 20% Na_2SO_3，放置 10min，转入 10mL 比色管中，加入 4 滴 $HClO_4$，1mL 20% Na_2SO_3，摇匀，放置 10min，加入 4mL 混合缓冲液（50g NH_4Cl，5g EDTA，0.1g 动物胶溶于 300mL 水中，再加入 200mL 氨水，混匀），2mL 1% KIO_4（内含 1mL 氨水以防 KIO_4 析出），用水稀释至刻度，摇匀，放置 10min 后于电位 -0.5V 起记录极谱波高。

三、体液中硒的测定

（一）荧光分析法测定血清中微量硒[37]

在较低温度消化后，用 2，3 二氨基萘为试剂，以荧光法测定血清硒，标准加入法测 8 次硒的回收率为 96.6%～102.4%，平均值 ± 标准差为 99.6 ± 1.8%，相对标准偏差 3.96%（$n=8$）。

分别取 0.5mL 血清（或加一定量的标准液）于 50mL 磨口三角瓶中，加 0.5mL 浓硝酸及 0.5mL 浓高氯酸，在 120～140℃ 消化 20min，130～150℃ 消化 20min，140～160℃ 消化 20min，此时血清消化液已由深黄色逐渐变浅至无色，继续在 150～170℃ 消化 30min，使高氯酸雾气大量生成，消化液澄清无色为止，冷却至室温，在以上各瓶消化液中，分别加入 0.2mL 6mol/ L 盐酸，在 120～140℃ 加热 5min，赶尽硝酸，放冷后再加入 0.2mL 6mol/L 盐酸，冷却至室温。分别加入 0.7～0.8mL 氨-EDTA-溴甲酚绿混合液（584mg 乙二胺四乙酸和 10mg 溴甲酚绿，溶于氨水（1∶1）100mL），使溶液颜色变为黄色，此时溶液的 pH = 1～2。加 5mL 0.1mol/L 盐酸及 5mL 去离子水，在弱光下，各加新配制 2mL 0.1% DAN（2，3 二氨基萘，20mg DAN，加入 20mL 0.1mol/L 盐酸，置水浴上，于 50℃ 加热 20min 使之溶解，冷却后，用 10mL 环己烷萃取三次，每次弃去有机相），在水浴上于 40～60℃ 加热 20min，冷却后，准确加入 5.0mL 环己烷，振摇 4min，萃取出 4，5-苯并苤硒脂（4，5-Benzopiazselenol），将环己烷层倾入带盖试管中（勿使环已烷中混有水滴），于 RF-540 荧光分光光度计上测定有机相的荧光强度。测定的激发波长 378nm，荧光波长 520nm，入射狭缝 10nm，出射狭缝 10nm。

在硒的荧光分析中，空白值一般来源于 DAN，因此在测定中对 DAN 必须进行去硒和消除荧光的处理。

（二）塞曼石墨炉原子吸收法测定血清硒[38]

采用 $Pd(NO_3)_2$-Triton X-100 作血清硒改进剂，使 Se 的允许灰化温度提高到 1 200℃，吸光度提高 1.9 倍，方法的检出限为 8ng/mL，相对标准偏差为 10.9%。

取血清 500μL 置于测定杯中，加入 500μL 0.1% 的 Triton X-100 溶液，混匀，置于-AS-60 自动进样器的样品盘中，用含 Pd 为 0.01% 的 $Pd(NO_3)_2$ 溶液为改进剂，采用加入法的工作程序，取样 20μL，在 PERKIN-ELMER Zeeman 3030 原子吸收分光光度计上进行测定，波长为 196.0nm，光谱通带为 0.7nm。石墨炉升温程序列于表 6-3-2 中。

表 6-3-2　石墨炉升温程序

步骤	炉温（℃）	时间（s）		载气（mL/min）
		斜坡	保持	
干燥 1	80	10	20	300
干燥 2	120	10	5	300
灰化	1 100	10	25	300
冷却	30	5	5	300
原子化	2300	0	4	0
净化	2600	1	2	300
冷却	30	5	5	300

采用塞曼效应校正背景时，即使有 5mg/mL 的 Fe、5mg/mL 的 P 对血清硒的测定均无干扰。0.1mg/mL 的 Ca，Mg，Pb，Co，Ni，Zn，Cu，Al 等对测定均无干扰。

采用标准加入法对健康人和心梗及脑梗病人的血清硒，根据 2 倍噪声信号计算其检出限为 8ng/mL，线性范围为 10ng/mL～150ng/mL。测定北京清河地区 45 名健康人的血清硒，其含量范围在 71～115ng/mL 之间，平均含量为 93ng/mL。采用本法与 DAN（2，3-二氨基萘）荧光光度法测定同一血清样品硒时，对比测定结果基本一致。

（三）氢化物发生原子吸收光谱法测定人全血、尿和头发中硒[39]

取晨尿 5mL（全血 1mL，清洗后头发 0.100g）于 150mL 锥形瓶中，加入 10mL 浓硝酸，2mL 高氯酸，加盖表面皿，在电热板上分解样品，溶液沸后开始降温，在低温下进行分解，直到高氯酸白烟大量出现，立即取下冷却，加入

10mL 1.5% HCl 温热溶解残渣，取下 按调好的仪器程序进行分析。

在分析样品前首先测标准，取 10mL 工作液（含硒 50ng/mL）于反应瓶中，加 2mL 高氯酸，1 滴辛醇，10mL 1.5% HCl 进行测定，试样分析同上（不再加 $HClO_4$），测定硒的最佳分析条件为波长 196.0nm；狭缝 2.0nm，MHS-20 型氢化物发生器的工作条件列于表 6-3-3 中。

表 6-3-3 MHS-20 工作条件

净化气（Ⅰ）		反应		净化气（Ⅱ）		原子化
流速（mL/min）	时间（s）	流速（mL/min）	时间（s）	流速（mL/min）	时间（s）	温度（℃）
1 000	40	400	8	1 000	30	900

（四）流动注射氢化物发生原子吸收法测定血液中硒[40]

吸取全血或血清样品 0.2mL 于 25mL 小烧杯中，加入 1～1.5mL 硝酸～高氯酸混合酸（3:1），盖上表面皿，于电热板上 180℃ 以下温度消解试样，待试样分解完全取下烧杯，加入 2mL 4mol/L HCl（血清试样加 0.5mL），微沸 5min，取下烧杯，全血样品用水洗至 10mL 容量瓶中（内容 1mL $HClO_4$），血清样品洗至 2mL 小试管（内容 0.2mL $HClO_4$），用水稀释至刻度，摇匀，待测。

按图 6-4 连接好流动注射氢化物发生装置。调节自动旋转阀上定时器进样，进样时间分别为 10s 和 15s，将调压器电压调到 30V 左右，使石英管温度达到 700℃ 左右。按下自动旋转阀开关，标准系列和试样溶液被自动泵入，大约 7～8s 试样溶液充满 400μL 进样环，10s 后旋转阀将自动转向送样位置。此时 1mol/L HCl 载流与试液在管道 a 处混合，适度分散后，将试液载入混合管道 b 处，与以 2mL/min 泵入的硼氢化钠（0.5%，0.5g 硼氢化钠溶解于 0.1% 氢氧化钠溶液中，以抑制分解）还原剂汇合，并与其反应，产生气态的硒化氢（SeH_4）。气液混合物在管道 c 处再与 0.15mL/min 氩气相遇，经过长 25cm、内径 0.5mm 的聚四氟乙烯管道后，一并进入 U 型管式气液分离器中，在此分离出的气态硒化氢被载气带入石英管原子化器中，在 700℃ 温度下原子化，所产生的原子吸收信号在 196.0nm 处被检测，废液以 20～25mL/min 的速度被泵出。

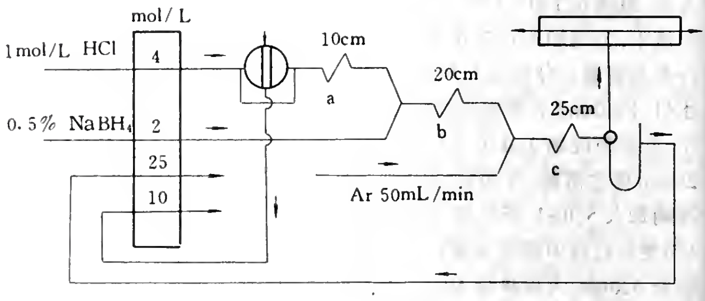


图 6-4 流动注射分析流路系统

As^{3+} 对 Se 的测定产生严重干扰，不同浓度的 As^{3+} 对 8ng/mL Se 的吸收峰的影响列于表 6-3-4 中。

表 6-3-4 不同浓度的 As^{3+} 对 Se 吸收峰的影响

As^{3+} 浓度/(μg/mL)	8ng/mL Se 的吸光度	回收率(%)
0	0.150	100
0.02	0.132	88
0.05	0.116	77
0.10	0.103	69
0.20	0.095	63
0.50	0.055	36
1.0	0.030	20
5.0	0.020	13

从表 6-3-4 可以看出，As^{3+} 的干扰是很严重的。如果将 As^{3+} 氧化成 As^{5+}，而又不使 Se^{4+} 氧化成 Se^{6+} 就能消除干扰。实验发现，加入高氯酸可达到上述目的；实验证明，加 4～5mL 浓高氯酸（其浓度相当于 16%～20%，V/V）便可排除 1.0μg/mL 的 As^{3+} 对 8ng/mL Se 测定的干扰。利用此法测定了 300 个全血、75 个血清样品，其硒含量范围分别为 0.056～0.118μg/mL 和 0.040～0.076μg/mL，回收率为 96%～102%。

（五）光温控制石墨炉原子吸收法测定人血清中硒的含量[34]

取血清 0.5mL，加 0.5mL 0.005μg/L 硝酸铜，待测。

所用仪器为 Z-8000 型原子吸收分光光度计，装有光温控制器，分析条件参见本章第三节二（三）。

以硝酸铜作基体改进剂时，重现性好，且硝酸铜浓度不影响吸收系数，加入硝酸铜后，灵敏度可增加 1～2 个

数量级，采用光温控制器，灵敏度又可增加1～2个数量级，所以本法可测10^{-9}g数量级硒。

(六)氢化物发生电感耦合等离子体质谱法测定人血中的硒[41]

取0.5mL血样于消化管中，加入2mL硝酸，在140℃加热15min，保持25min，冷却到室温。加入0.5mL浓硫酸和0.2mL高氯酸，在140℃加热15min，并保持15min，10min以后再加热到200℃，维持15min，10min以后升温至250℃，维持15min，10min后升温至310℃，维持20min，加热停止，冷却至室温。在管中加入10mL 17.5%HCl(相当5.6mol/L)，10min后将管子加热到90℃，维持20min(这样做的目的是为了使Se(Ⅵ)还原为Se(Ⅳ))，冷却后用去离子水在容量瓶中定容。同样的方法制作试剂空白。

测试时，将样品溶液用泵连续地泵入氢化物发生器，流速为10mL/min，在发生器中与1.8mL/min流速的35%HCl和2mL/min流速的0.6%四硼酸钠溶液混合，形成的氢化物气体由氩气以30mL/min流速带入等离子体，浓度为10ng/mL的内标物铟溶液以恒定流速1mL/min通过雾化器进入仪器，在分析样品之间铟内标液流不能停止。

所用仪器为Finnigan MAT SOLA ICP-MS(电感耦合等离子体质谱)，扫描停留时间8ms，每$m/2$值为16个通道。硒-82选做检测器的同位素。氩气中的杂质氪在$m/2=83$处被检测，以便校正对$m/2=82$信号的影响，方法测定的相对标准偏差为2.3%($n=9$)，回收率95.2%～107.5%($n=2$)。

铜和铁是血液中浓度较高的共存元素，Cu^{2+}的浓度为1μg/mL，Fe^{2+}和Fe^{3+}的浓度为5μg/mL时对硒的测定无干扰。

(七)催化极谱法测定全血中硒[42]

$SeSO_3^{-2}$-KIO_3体系催化极谱法测定微量硒有灵敏度高、选择性好的优点，但对测生物样品中的硒有局限性，当采用钼盐作催化剂催化消化全血样品时，可明显加速高氯酸对有机物的破坏，适合生物样品的测定，灵敏度可达1×10^{-8}mol/L，相对标准偏差7.73%($n=8$)，标准回收法测得回收率92%～104%($n=5$)。

样品的消解是本方法的关键，有机物破坏不尽完全，加入底液后出现黄色，就会使催化电流明显降低，分析精密度变差。

取0.3～0.4mL血样于125mL锥形烧杯中，加入1.5mL高氯酸、2mL硝酸、5滴钼酸铵溶液，加盖表皿后于低温电热板(不超过120℃)上加热消解，保持微沸，回流冷凝至溶液呈淡黄色后逐渐升温至200～220℃，到冒高氯酸白烟，在烧杯内不断回流冷凝至小泡冒尽，待烧杯内白烟渐渐变为清淡透明，溶液变成亮黄绿色(此时约已冒烟3～15min)时取下冷却(注意切勿蒸干)，以水吹洗表面皿和烧杯壁，再蒸至冒白烟后取下冷却，加5mL水，1mL 10%亚硫酸钠，将处理好的血样转移至50mL烧杯中，加1.5mL高氯酸，放置约15min，加入10mL氨混合液(150g氯化铵+10g EDTA+600mL水+400mL浓氨水)，5mL 2%KIO_3(1%氨水)及6滴0.05%动物胶，每加一种试剂后应摇匀，放置至室温后，于起始电位-0.55V处作图。结果用比较法与标准系列进行对照，硒量为0.025～0.300μg/22mL时与催化电流呈良好线性关系。

对0.05μg硒量测定体系中含10mg钙，5mg钾、钠、镁，1mg铁、铝、硫酸根，0.3mg铬，0.1mg铜、锌、钴、镍、锰、钒、硝酸根，0.01mg铝及0.001mg碲均无干扰。碲大于0.003mg时使波高有所降低，钼则高达20mg也无影响。

林义祥等用紫外消化微分阳极溶出法测定了血清与全血中的痕量硒[35]。

取0.2mL血清或全血，加0.2mL 70%高氯酸、0.05mL 30%过氧化氢，在紫外消化反应器中，消化样品变成无色为止(约2h)，然后加高氯酸定容(最终体积5mL)，待测。

测定条件参见本章第三节五(二)。

(八)反相高效液相色谱法测人血中的硒[14,43]

在酸性条件下，人血中硒与2,3-二氨基萘(DAN)形成DNA-Se衍生物，用环己烷萃取，在反相高效液相色谱上分析。

从静脉中收集血液，加入K_3EOTA做抗凝剂，一些全血样品直接用70%HNO_3稀释10倍，在消化前，所用样品在室温下，用硝酸浸泡至少8h，在通风橱中进行消化，取1mL的硝酸稀样品于16×125mm的耐火硼酸质的玻璃管中，放入两个玻璃球和20:1的高氯酸和硫酸混合液，将管放于7.5cm深的电加热消化块上(先把此消化块预热到80℃)，整个消化块用铝箔包起来，以便在比较强风的通风厨中控制温度，样品由80～120℃加热1h以上，然后再由120℃升到150℃，加热1h以上，管口用几层厚的铝箔封口，以确保硝酸蒸发而形成最小冷凝，从150℃到

180℃加热30min以上，再从180℃升到200℃加热1h，试管冷却加入0.25mL饱和草酸铵，水浴加热10min，再冷却试管，加0.75mL 6mol/L HCl，再水浴加热10min把硒酸盐还原成亚硒酸盐，冷却后，加入1mL 50%甲酸，0.5mL 0.1mol/L的Na_2EDTA和0.5mL 2.5%羟胺，0.6mL 25% NaOH，在试管中插入一个巴斯德吸液管来吸取由于加入草酸铵而形成的氨气，用10% NaOH和6mol/L HCl调节pH1.2(±0.1)，用pH计测量，转移消化液，用1mL pH1.0盐酸清洗，一并加入到16×125mm带螺丝的硼酸盐耐热玻璃试管中，加1.0mL DAN试剂于消化后的样品中(盛于带盖的聚四氟乙烯塑料试管中)，盖紧试管并混匀，于黑暗中65℃水浴加热40min，形成了DAN-Se衍生物(操作应在比较柔和的光线下进行)。将DAN-Se衍生物的试管置于室温的水浴中冷却，在试管中加入内标物TPN的环己烷溶液(四苯基并四苯，也叫红荧烯)，2mL环己烷，盖紧盖，用手剧烈振摇60s，离心分层，环己烷层收集到8mL硬质玻璃管中，在40℃水浴通过氮气蒸发环己烷，用60μL甲醇-异丙醇溶解残渣，用甲醇-异丙醇清洗定量管，然后用高效液相色谱进行分析，内标物溶液的制备是将TPN溶解于环己烷中，在526nm处测其吸光度为0.000 4。

使用备有荧光检测器的高效液相色谱仪，色谱柱为C_{18}键合相柱(10μm，25cm×0.46cm ID)，流动相为100%甲醇，流量1.4mL/min，激发波长480nm，发射波长580nm。

四、脏器和软组织中硒的测定

(一)荧光法测定生物样品中的微量硒[44]

将样品用酸消化，使硒化合物氧化为Se^{4+}，在酸性条件下Se^{4+}与2,3-二氨基萘发生特异性反应生成4,5-苯并苤硒脑，后者具有荧光性，且荧光强度与浓度的关系符合比尔定律，范围在0～0.2μg之间，测量5次的相对标准偏差为8.3%(鼠肝)，回收率91.6%～102.4%(鼠粪)，最低检出限为5ng。

精确称取含硒量约为0.1～0.2μg的鼠肝样品，置于100mL长颈烧瓶内，加20mL消化液(硝酸∶高氯酸为2∶1)，先在电热板上小火加热至溶液呈清亮无色时再用大火赶走硝酸，发现瓶内出现浓白烟时即为终点，立即取下冷却，冷却后加入20mL EDTA混合液(50mL 0.2mol/L的EDTA-2Na，50mL10%盐酸羟胺，5mL 0.02%甲酚红指示剂，混匀后加水至1 000mL)，用1∶1氨水调至溶液呈粉红橙色(pH 1～2)，以下操作应避光进行：加入2mL 0.1%DAN(2,3-二氨基萘，20mg 2,3-二氨基萘加入20mL 0.1mol/L盐酸，50℃水浴加热溶解，冷却后在装有脱脂棉的分液漏斗中用环己烷萃取三次，每次弃去环己烷)，置50℃水浴中加热20min，取出后于冰水中冷却，加环己烷5.0mL，振摇2.5min，静置分层，用滴管小心吸收环己烷层(如有困难可注入一定量的去离子水，以便使有机层上升至颈部)，于日立MP-4型荧光分光光度计上，于激发波长376nm，发射波长520nm处测定荧光强度，操作过程中需平行测定空白一份(空白值一般来自DAN和环己烷，因而分析前应对DAN进行去硒和消除荧光处理，环己烷应重蒸，器皿需用酸泡处理)及与样品含硒量相近的标准两份。最后根据标准的荧光强度计算结果。

张在整等利用2,3-二氨基萘荧光法(DANMF)测定了猪肝中总硒[47]，并与氢化物原子吸收法(HGAA)测猪肝中总硒进行了比较，详见本章第二节四(五)。

吸取4.0mL消化后的猪肝样液，补加水使体积约为5mL，然后依次加入8.0mL混合溶液(0.02mol/L EDTA-1%$NH_4OH \cdot HCl$)，2滴0.1%甲酚红指示剂，用(1+1)HCl和氨水调到溶液变黄，加2.0mL缓冲液(氯乙酸-氨水缓冲液：pH=2，将氯乙酸25g用适量水溶解后，加入浓氨水2.5mL，定容100mL，pH计检查)，摇匀。在暗室中加入2.0mL 0.1%2,3-二氨基萘溶液(称0.100g，用0.1mol/L HCl定容成100mL，用10mL环己烷萃取三次)，摇匀。在90℃恒温水浴中加热5min，取出，流水冷却，把溶液倒入分液漏斗，加环己烷5.0mL，摇荡4min，把有机层倒入具塞石英比色皿中，在RF 540型荧光分光光度计上测其荧光强度，激发波长为380nm，发射波长为520nm，入射狭缝5nm，发射狭缝5nm。

(二)原子吸收法直接测定动物组织中的硒[45]

采用钯和硝酸镁作混合基体改进剂，结合平台技术，塞曼背景校正测定了动物组织中的硒。方法回收率为92%～112%(平均回收率为99)，峰面积读数为0.049，相应的相对标准偏差为1.4%，检出限为1.4μg/L。

各种动物组织样品用不锈钢剪刀剪碎，用去离子水漂洗，经滤纸吸干，分别称取猪的8种组织0.5g，置于高压消化罐中，除骨头用1mL硝酸和3mL 30%过氧化氢消化外，其它组织均加4mL 30%过氧化氢和5滴硝酸，在120℃下消化半小时(平行消化两份空白)，冷却后定容到10mL待测。除骨头、肾和胃的样液取5μL进样外，其它组织液均可进样10μL，取20μL混合改进剂(吸取1体积的2mg/mL的钯溶液、0.5体积的1%硝酸镁溶液和0.5

体积的 1% HNO_3 溶液混合即可)直接加到涂层石墨管内的热解石墨平台上与样液混合,用 P-E 5000 型原子吸收光谱仪按表 6-3-5 条件平行测定。标准系列含有同量改进剂至少有 3 个标样,回归计算直接法测得各组织含硒量,结果列于表 6-3-6 中。

表 6-3-5 仪器测定参数

波长 (nm)	积分时间 (s)	通带宽度 (nm)	石墨炉步骤	温度 (℃)	升温时间 (s)	保持时间 (s)	记录时间 (s)	读数时间 (s)	氩气流量 (mL/min)
196.0			1	140	5	40			300
			2	1100	10	30			300
	5	0.7	3	1100	1		−5	−2	0
			4	2300	0	6			0
			5	2650	2	4			300
			6	20	2	6			300

为了消除生物样品中共存元素的干扰,硝酸钾最大允许量为 20μg,氯化钾为 20μg,磷和钙最大允许量分别为 2.7μg 和 10μg,为了使改进剂有更强的控制基体干扰能力,改进剂中的钯量增加到 20μg,硝酸镁增加到 50μg,基本上可应用于多数生物样品含硒测定。

表 6-3-6 样品测定结果及回收率

样品	含硒量 (μg/g)	平均值 (μg/g)	加入回收 (%)
肝	0.20~0.46	0.39	94~98
心脏	0.11~0.20	0.19	100~112
肾	1.1~2.0	1.5	96~100
脾	0.11~0.18	0.16	92~104
胃	0.12~0.46	0.22	98~107
皮	0.04~0.11	0.09	93~105
脑	0.03~0.09	0.04	95~96
骨	<0.02		92~111

注:每种组织有 6 个样品,平均回收率为 99%

(三)石墨炉原子吸收光谱法直接测定血、白内障等生物样品中痕量硒[46]

利用 $Ni(NO_3)_2$ 和 K_2PtCl_6 为混合基体改进剂,直接测定血液和白内障中痕量硒,相对标准偏差为 3.5%(含硒量为 0.282μg/mL),回收率为 92%~108%,本方法的特征量为 68pg/1%吸收。

从乙醇中取出白内障,于红外灯下烘干。在玛瑙研钵内研成粉末。称取一定量粉末,用定量滤纸包好,悬在铂丝上,在燃烧瓶内点燃后,燃烧产物用 50mL 0.05mol/L HCl 溶液吸收,转移到 100mL 烧杯中,于沙浴上蒸发至约 4mL,定容到 10mL。分别加入 200μg/mL $Ni(NO_3)_2$ 和 40μg/mL K_2PtCl_6 在日立 180-50 原子吸收分光光度计上进行测定。

血清用 0.1% Triton X-100 按体积比 1:1 混合,分别加入 200μg/mL $Ni(NO_3)_2$ 和 40μg/mL K_2PtCl_6,用同上的仪器进行测定,采用普通石墨管,干燥 80~120℃,30s;灰化 1 000℃,30s;原子化 2 100℃,5s;清洗 2 300℃,3s。波长 196.0nm,狭缝 2.6nm;N_2 流速 150mL/min;进样体积 20μL。

为了考查血液组分可能产生的干扰,用血清样加入 200μg/mL $Ni(NO_3)_2$ 和 40μg/mL K_2PtCl_6,绘制 Se 的标准加入法的工作曲线,求此曲线斜率与 Se 的标准曲线斜率的比值。结果是斜率的比值等于 1.02,表明血液组分不影响 Se 的测定。

(四)氢化物原子吸收法(HGAA)测定猪肝中总硒[47]

选用 HNO_3-$HClO_4$ 为氧化消解液,用 H_2O_2 使 Se(Ⅵ)变为 Se(Ⅳ),对猪肝标样(GBW 08551)进行了测定,方法的相对标准偏差为 4%($n = 5$,Se 为 0.94μg/g)。

称取猪肝样 0.10~0.15g 于 25mL 具塞锥形瓶中,加入 3.0mL HNO_3,1.0mL $HClO_4$,于室温下消解 1h,然后放在调温电炉上,把塞子横放瓶口,缓慢加热样品液,使溶液呈微沸状态,慢慢蒸至冒白烟至瓶颈,使溶液呈无色透明,取下稍冷,滴数滴 H_2O_2,若有棕黄色烟冒出,则应继续加热直至滴加 H_2O_2 无棕黄色烟为止。若消解过程中酸量不够,可补加 HNO_3,取下冷却,转移于 10mL 量瓶中,以水定容。吸取 4.00mL 样液于 10mL 量瓶中,加 5.0mL(1+1)HCl,以水定容,摇匀。把溶液全部转移到反应瓶中,按 MHS-20 氢化物发生器工作条件进行自动反应检测,记录信号的峰高。

所用仪器为 PE 2380 原子吸收光度计,光谱通带宽 0.7nm,波长 196.0nm,MHS-20 自动氢化物发生器,氩气压力 0.3kg/cm^2,反应时间 8s,原子化温度 900℃,PRUGE(Ⅰ)30s,PRUGE(Ⅱ)30s。

用氢化物原子吸收法和 2,3-二氨基萘荧光法测定同一猪肝标样的结果列于表 6-3-7 中。

从表 6-3-7 中可看出，两种方法测定的结果十分接近，猪肝标样测定值与保证值十分吻合，说明两种方法用于测定猪肝(或血清)中的痕量硒具有相当的准确度与精确度，而氢化物原子吸收法更简便、快速。

表 6-3-7　猪肝标样和血清中硒的测定结果

样品	HGAA 法 ($\rho/\mu g \cdot g^{-1}$)	RSD ($\omega/\%$)	DANMF 法 ($\rho/\mu g \cdot g^{-1}$)	RSD ($\omega/\%$)
猪肝①($n=4$) (GBW 08551)	0.95	3.3	0.99	4.0
混合血清 1	0.075		0.072	
混合血清 2	0.080		0.078	
混合血清 3	0.102		0.103	
混合血清 4 ($n=5$)	0.075	2.2	0.075	2.2

①证书值 0.94±0.05μg/g。

(五)氢化物-原子荧光法测定红细胞膜结合硒[48]

用微量吸管移吸红细胞膜悬浮液 2.00mL，放入消化管中，加入 1.2mL 混合酸消化液(浓硝酸、高氯酸和无硒浓硫酸按 5:5:2 混匀配制)，摇匀后，在电砂浴上加热微沸 2min 左右，直至溶液呈浅黄色透明为止。取下冷却后，加入 1mL 6mol/L 盐酸溶液，摇匀后，于沸水浴上放置 20min，取下冷却后，转移到 5mL 容量瓶中，并用 2mol/L 盐酸稀释至刻度，混匀后，用注射器取 2mL 于氢化物发生器中，用电磁阀控制 KBH_4 溶液(0.8%微碱性溶液)加入量，按表 6-3-8 中仪器工作条件，测其荧光强度。硒含量由工作曲线查得，本方法的线性范围在 0.00～8.00ng/mL($\gamma=0.9995$)，所用仪器为 XDY-2 型双道原子荧光光度计。

表 6-3-8　仪器工作条件

计算方式	峰面积	计算方式	峰面积
灯电流	50mA	负高压	360V
载气(Ar)流量	800mL/min	屏蔽气流量	1 000mL/min
加液时间	5s	读数时间	15s
延迟时间	3s	KBH_4 用量	3mL

在上述实验条件下(以微克计)：Zn(5)Fe(50)，Ca(10)，Mg(10)，Bi，As(5)，Pb，Cd，Cr，Ni，Co，Al，Sn(2)与 Se 共存时，对测定不产生干扰。

取 5 份膜硒样品，各作三次平行测定，测得该方法的相对标准偏差为 4.79%，检出限为 7.2×10^{-10}g，用标准加入法测得回收率为 96.23%～100.70%。

用本方法测正常人(对照组)30 人(男 16 人，女 14 人，年龄为 30～54 岁，平均年龄为 41.5±11.5)，原发性高血压患者 26 人(男 13 人，女 13 人，年龄为 42～70 岁，平均年龄为 56.1±12.5 岁)，冠心病患者 30 人(男 16 人，女 14 人，年龄为 54～72 岁，平均年龄为 61±7.5 岁)，结果见表 6-3-9。

表 6-3-9　原发性高血压及冠心病患者红细胞膜结合含硒测定结果

病　种	例　数	平均值(ng/mg)	P
原发性高血压	26	8.58±0.42	<0.01
冠心病	30	8.32±0.34	<0.01
正常人	30	12.50±0.65	

从表 6-3-9 中可看出，原发性高血压组、冠心病组红细胞膜结合硒明显低于对照组($P<0.01$)，这说明红细胞膜结合硒与原发性高血压和冠心病有极为密切的关系。

Iain Harrison 等人利用电热原子吸收法测定了人血中的蛋白硒[49]，三种与蛋白结合的硒为：硒代蛋白-P、谷胱甘肽和白朊。三者利用亲和色谱进行分离，然后进行光谱测定，对 21 个健康人测定的结果为：硒代蛋白-P 占人血中总硒的 53±6%，谷胱甘肽过氧化酶 39±6%，白朊 9±4%。

五、钙化组织样品中硒的测定

(一)原子吸收法直接测定动物骨骼中的硒[45]

称取猪骨 0.50g，置于高压消化罐中，用 1mL 硝酸和 3mL 30%过氧化氢消化，在 120℃下消化半小时(平行消化两份空白)，冷却后定容到 10mL 待测。测定时取 5μL 样液进样，取混合改进剂 20μL 直接加到平台上与样液混合，测量条件可参见本章第三节四(二)，用回归计算直接法测得猪骨含硒量。

(二)紫外消化微分阳极溶出法测定指甲等生物样品中痕量硒[35]

采用紫外消化技术对样品进行处理，防止硒的损失，测定结果的回收率达 98±6.7%，相对标准偏差 6.8%。

将指甲放入烧杯里，于45℃中性洗涤剂(1%)中浸泡30～60min，然后用水洗至无泡沫为止，再用去离子水洗3次，无水乙醇洗2次，于滤纸上晾干，准确称取指甲0.05g放入石英消化管中，加0.3mL高氯酸，0.05mL过氧化氢，置于紫外消化反应器(上海南加化工工程技术研究所制)中，受辐射消化至样品由黄绿色变成无色为止(约1h)，冷却后定容待测。测定时，将盛有5mL待测液的电解池直接套入三电极系统，在通氮除氧的情况下，电积电位控制在-0.3V，电积时间3～10min(视实际需要而定)，停止通氮，静止30s，以100mV/s速度正向微分扫描，硒溶出峰电位在+0.7～+0.1V范围内出现，扫描完毕后，将电位控制在+1.5V处使电极氧化清洗，再重新测量第二次。硒的溶出峰高在0.05～0.2μg范围内有良好的线性关系。

当Cu^{2+}浓度大于200μg/L时，测定10μg/L的Se有干扰，Cu^{2+}浓度为400μg/L时，Se峰高度降低近1/3，这可能是由于形成Cu-Au或Cu-Se互化物之故。

六、其它样品中硒的测定

(一)原子吸收法测定海螺肉中微量硒[50]

以Pd+Mg混合金属为石墨炉原子吸收法测定硒的基体改进剂，提高了灰化和原子化温度，降低了基体干扰，提高了灵敏度。方法的特征量$m_0=2.68$ng/0.004 4A，校准曲线在0～400ng/mL间呈线性(相关系数$\gamma=0.999$)，回收率在89.5%～106%之间，相对标准偏差3.5%($n=11$)，检出限为1.2ng/mL。

准确称取粉碎且均匀的海螺肉等食品样品5.00～10.00g于50mL瓷坩埚中，加入5mL 1.0mg/mL的$Mg(NO_3)_2$润湿样品(液体样品则要在电热板上炭化后加入)，置坩埚于电热板上低温炭化，然后于500℃马福炉中灰化2～3h，取出冷却并用2mL (1+1)HNO_3溶解残渣，以水洗入50mL容量瓶中，定容。同时带空白与硒标准系列一起进行原子吸收测定。硒含量按下式计算：

$$硒含量(ng/g)=(C-C_0)\cdot V/W \tag{6-4}$$

式中，C—样品中硒的仪器直读值(ng/g)；C_0—样品空白中硒的直读值(ng/g)；V—定容体积(mL)；W—称样量值(g)。

所用仪器为PE Zeeman 3030型石墨炉原子吸收仪、PEAS-60型石墨炉自动进样器、石墨炉升温程序列于表6-3-10中。工作条件为：波长196.0nm；狭缝0.7nm；灯电流12mA；等温平台石墨管；峰面积积分方式；载气流量为300mL/min(原子化时停气)；冷却水流量为2.5L/min；基体改进剂选用[Pd+$Mg(NO_3)_2$](1+1)为0.1mg/mL 20μL。

表6-3-10　石墨炉升温程序

序号	温度(℃)	上升时间(s)	保持时间(s)	气流量(mL/min)
1	80	10	10	300
2	150	10	10	300
3	700	10	10	300
4	2 300	0	5	0
5	2 400	2	4	300
6	20	5	10	300

在以上工作条件下，0.5μg/mL的Pb，Cd，Cu，Sn，Mn，Ni，Cr，Al和5μg/mL的K，Na对硒的石墨炉原子吸收信号无明显干扰。当Fe的浓度小于100ng/mL时，Fe对Se的吸收信号有较大影响；而当Fe的浓度高于100ng/mL时，Fe对Se的干扰则基本消除。

(二)石墨炉原子吸收光谱法测定牡蛎粉等样品中的痕量硒[51]

采用钯-抗坏血酸为基体改进剂，使硒的灰化和原子化都能达到较高温度，提高了灵敏度，降低了干扰，方法的回收率在95.6%～104%之间，相对标准偏差为3.0%，检出限为4.85ng/mL。

准确称取一定量样品于50mL锥形瓶中，加入5～10mL浓硝酸，瓶口加盖表面皿，在沙浴中控温消化，温度控制在140℃，因硒及硒的化合物挥发性较高，温度高于160℃即有损失。待样品消化完全，冷却，加1mL浓高氯酸，继续控温加热直到高氯酸白烟大量出现，取下冷却，水洗表面皿和瓶壁，控温蒸去多余的酸至糊状，用二次水定容到10mL比色管中。采用标准加入法测定，测定时，先用微量注射器吸取20μL钯溶液(称取1.000g光谱纯钯粉，溶于少量HNO_3中，配置成含钯1.000mg/mL的硝酸盐溶液，使用时钯的最佳加入量为3μg，这时抗坏血酸浓度为0.5%～3%之间)加入石墨炉中，干燥后再加入样品溶液和抗坏血酸溶液。

所用仪器APZ-1型交流调制磁场塞曼原子吸收分光光度计，工作条件：波长196.0nm；灯电流6mA；光谱带宽1.0nm。保护气体(Ar)流量100mL/min，原子化时停气。最大功率升温，峰面积积分测定，进样量20μL。石墨

炉升温程序：干燥电流 85A(斜坡时间/保持时间 15/25s)，灰化电流 150A(10/20s)，原子化电流 350A(0/5s)，清洗电流 380A(0/2s)。

在上述条件下，测定 1.0ng 硒时，下列元素的加入量(μg)为：Mg, Fe(60), CO, Cu, Ni, Na, Zn, Cd(20), Ca, K, Cr, Ba, Al, Li, Mn, Sr(10), Mo, Ti, Pb(2), Sn, Sb, Ga, Bi, Ge, As(0.2), Si, V(0.02)均不干扰硒的测定。同时 5%的硝酸、硫酸，3%的高氯酸、磷酸，以及高达 10%的盐酸也不干扰硒的测定。

第四节　痕量硅的测定

一、引　　言

硅的原子序数为 14，价电子层结构为 $3s^2 3p^2$。硅在其所有的化合物中，基本上都是四价。硅化物有无机和有机两类，后者具有特微的 Si—C 键，但这类化合物在自然界中并不存在，易于人工合成。到目前为止，生物系统中只发现有 Si—O 键，不存在有机硅的代谢。

硅广泛存在于人体组织和体液中。1978 年，Lyengar 等[5]收集了全世界有关人体组织、体液内硅含量的资料(见表 6-4-1)。

表 6-4-1　人体组织和体液硅含量(μg/g)

组织	含硅量	组织	含硅量	组织	含硅量
脑	23～300	骨	17	心	84
肺	57～932	肾上腺	127	主动脉	117
肾	14.2～61	皮肤	128～1 390	乳腺	56
膀胱	61	肌肉	41～95	子宫	33
前列腺	52	淋巴结	489～7 918	卵巢	3.1～75
睾丸	7.4～66	全血	1.2～8.9	胎盘	14～138
食管	79	红血球	4.1	唾液	3.5
胃	110	血浆	0.43	尿	4 700～5 170
十二指肠	194	血清	2.5～10.0	乳汁	0.342±0.05
盲肠	99	脑脊液	0.21	牙齿	78～138
直肠	86	胆汁	1 832	头发	375
脾	27.6～137	胰液	532	指甲	310～3 550
肝	6.7～74	胰	106～110		

测定生物样品中硅的方法很多，如原子吸收法、中子活化法等，但都有一个严重的污染问题必须注意。由于硅广泛存在于自然界中，在尘埃中存在大量的硅，玻璃容器中也含硅，而生物样品中含硅量相对较低，因此在测定中样品极易受到污染。自 50 年代起，通过用塑料容器取代玻璃容器处理试剂、小心操作等措施避免污染后，才得以精确地测定人体组织的硅含量。

二、人发中硅的测定

(一)电感耦合等离子体原子发射光谱法测定癌症病人头发中硅等微量元素[52]

采样时使用不锈钢剪刀，从后枕部靠近发根处剪下 3～5cm 发样(重 0.5～1.0g)，将收集的发样放入聚乙烯洗瓶中，加入一定量丙酮，搅拌并浸泡 30min，用去离子水冲洗干净；用 5%洗洁精洗涤 3 次，每次之间均用去离子水冲洗干净；用去离子水冲洗至无泡沫；洗净的发样在 90℃烘箱中干燥 3h。准确称取发样 0.5g 于消化管中，加入 6mL 混合酸(HNO_3:$HClO_4$=4:1)，在自动控温消化器内于 200℃消化 90min，至溶液澄清，同时制作空白溶液。

所用仪器为美国 BAIRD PS-4 多道 ICP-AES 光谱仪，使用 Babington 高盐雾化器。仪器最佳工作条件：RF 发生器功率 1.2kW，进样速率 1.3mL/min，冷却气、辅助气及载气流量分别为 10、1.0 和 0.8L/min，观察高度 15mm，积分时间 5s，重复 3 次。对所测元素进行了加标回收，回收率均大于 99.0%，相对标准偏差<3%($n=6$)。

用本方法对厦门地区 138 例非癌症患者发样和 64 例癌病病人发样中的微量元素进行了测定，样本均进行显

著性 t 检验，显著性界限值为 P，结果列于表 6-4-2 中。

表 6-4-2 人发样中微量元素含量及 t 检验和 P 值

元素	含量(μg/g)		t	P	元素	含量(μg/g)		t	P
	非癌症①	癌症②				非癌症①	癌症②		
P	281.71	218.94	4.24	<0.001	As	14.46	9.06	1.62	>0.05
Sr	3.06	1.70	3.56	<0.001	Zn	187.2	181.3	0.44	>0.05
Cd	0.38	0.09	3.70	<0.001	Se	0.20	0.19	0.23	>0.05
Fe	22.03	88.46	4.11	<0.001	Pb	5.59	11.09	0.94	>0.05
S	108 789	94 620	3.27	<0.01	Ni	0.54	5.24	1.58	>0.05
Si	10.54	2.57	3.00	<0.01	Co	0.42	0.25	1.52	>0.05
Cu	10.33	25.05	3.16	<0.01	Mn	1.74	2.80	1.01	>0.05
Mo	0.65	0.37	2.01	<0.05	Cr	0.86	0.61	1.23	>0.05
V	0.57	0.15	2.52	<0.05	Mg	56.10	61.57	0.70	>0.05
K	9.33	17.76	2.22	<0.05	Al	13.39	15.64	0.70	>0.05
Na	46.35	140.73	2.57	<0.05	Ca	580.7	500.1	1.39	>0.05
B	876.9	826.5	1.30	>0.05					

①138 例发样平均值；②64 例发样平均值。

(二)质子激发 X 射线荧光法测定人发中硅等微量元素[53,54]

在后颈部发际与枕骨隆突水平之间，用不锈钢剪刀紧贴表皮剪取距头皮 0.5mm～3cm 间的头发，用普通滤纸包装。把所采集的发样在 1%海鸥洗净剂中浸泡，用普通蒸馏水洗净，再用去离子水清洗 3 次，装入滤纸袋内，在烘箱里 80℃下烘 4h，以保证干燥，放入干燥器内保存备用。测定时，取发样重约 20mg 置于容量为 2mL 的石英小烧杯中，放入日本 LTA-154 型低温等离子体灰化炉中，经 12～20h 的低温灰化后，用 80μL 浓度为 1.6mol/L 的硝酸溶解，并加入 20μL 的内标钇溶液(其中钇的重量约为 20μg)制成样品溶液。用微量进样器从样品溶液中取 10μL 溶液滴到厚度为 6μm 的聚脂膜上，液滴的面积尽量小于质子束斑的面积，做成约 ϕ4mm 的靶。为使靶物质均匀分布，事先在聚脂膜上滴以 PVP 扩展剂。滴成的靶在干燥器中干燥，然后即可装入靶室使用。将制成的薄靶置于中国科学院高能物理研究所的静电加速器提供的 2.4MeV 质子流中轰击，用 Si(Li)探测器收集样品中硅等元素的 X 射线，用微机进行数据处理，详见本章第四节二(三)。

用本方法测定了 41～60 岁 47 例食管癌病患者发中硅等微量元素，结果列于表 6-4-3 中，所得结果有多个元素具有显著性差异。表 6-4-4 中列出了在重度增生和食管癌患者发中同时有显著差异的几种元素，表明了健康者、重度增生、食管癌患者发中 Si，Cr 两元素含量依次呈递增趋势，而 Ni，Ca 两元素则依次呈递减趋势，S，Mn 没有明显变化。

表 6-4-3 41～60 岁正常人、食管上表皮重度增生患者与食管癌患者发中微量元素含量

元素	正常人	重度增生患者	P	食管癌患者	P
Si	256±93.9	322±293	<0.01	379±192	<0.01
Cr	<0.12	0.21±0.27	<0.01	0.25±0.24	<0.01
Ca	1690±692	1226±418	<0.01	1060±382	<0.01
Ni	1.68±0.94	1.16±0.79	<0.01	0.52±0.36	<0.01
P	597±203	529±194	<0.01	521±224	<0.05
S	3636+159	1529±567	<0.01	1773±913	<0.01
Mn	1.82±0.9	0.99±0.57	<0.01	1.16±0.6	<0.0
Fe	16.0±6.0	18.1±6.1	<0.01	12.3±2.7	<0.01
Zn	200±44.7	216±41.1	<0.01	213±32.5	>0.05
Cu	14.9±5.0	15.0±5.1	>0.05	12.8±1.6	<0.01
Pb	12.3±10.0	13.2±2.9	>0.05	8.6±9.6	<0.05
Sr	7.9±3.7	7.67±3.54	>0.05	10.0±4.1	<0.01

三、体液中硅的测定

(一)电热原子吸收光谱法测定人尿、血中的硅[55]

表 6-4-4　正常组、重度增生、食管癌患者发中微量元素的相对含量

组别	Si	Cr	Ni	Ca	S	Mn	Fe
正常组	1	1	1	1	1	1	1
重度增生组	1.26	1.75	0.69	0.73	0.43	0.54	1.13
食管癌组	1.74	2.08	0.31	0.63	0.49	0.64	0.77

将石墨炉原子吸收光谱仪中的硅橡胶部件置换掉，以降低硅的污染，用钼的化学修饰剂处理 L′vov 平台和石墨管，以消除血液基体物质引入的干扰。血硅测量的相对标准偏差为 1.7%，尿硅测量的相对标准偏差为 2.0%（$n=7$）；血硅的回收率约为 100%（$n=10$），尿硅回收率为 90%（$n=5$）。

用没有硅污染的、清洁的注射器取 10mL 血样，转入一次性聚丙烯试管中，加入 15mg 乙二胺四乙酸的二钾盐（K_2EDTA），离心后，用聚乙烯吸管（一次性使用）吸出，放入聚丙烯或聚苯乙烯试管中保存，所用的试管都必须是不含硅的。测量时，血样、尿样和相应的标准样都要用稀释剂（每升中有 0.2g K_2EDTA、2.72g KH_2PO_4、20mL 1000μg/mL 的原子吸收硅参比液，0.88g NaCl，50mL 乙醇，pH 值用氨水调至 6.0～6.5）来稀释（用微量移液管和一次性管头），使稀释后的溶液中硅浓度在 100μg/L 之内，吸收信号呈线性关系。在所有实验中采用 0.01mol/L KOH-0.15mol/L NaCl 溶液作为零点值。对于一般的血样，用稀释剂作 1+9 的稀释，并且以 500μg/L 的硅标准液作为最高标准；对于含 500～1 000μg/L 的样品，用稀释剂作 1+19 的稀释，并以 1 000μg/L 的标准硅溶液作为最高标准；对于超过 1 000μg/L 的样品，作 1+99 的稀释，并且最高的含硅标准溶液为 10 000μg/L；对于含量超过 10 000μg/L 的样品，先用 0.15mol/L 的 NaCl 溶液稀释，使样品浓度在一适当范围，然后再按上述情况用稀释剂稀释，在任何情况中，标样和样品都同样处理。

硅测量是在带有 HGA-600 石墨炉的 PE Zeeman3030 型原子吸收光谱仪上进行的，为了测定硅，对仪器中硅橡胶进气管进行了更换，改为 Bev-A-Line Ⅳ管，另外对石墨炉上的“O”形圈也做了更换。石墨炉的升温程序列于表 6-4-5 中。

表 6-4-5　石墨炉升温程序及分析条件

步　骤	温度（℃）	升温时间（s）	保持时间（s）	氩气流速（mL/min）
1	200	1	30	300
2	250	15	15	300
3	750	5	10	300
4	1 450	5	60	300
5	20	1	10	300
6	2 500	0	5	0
7	2 700	1	4	300

进样体积 …… 20μL
波长 …… 251.6nm
狭缝宽度 …… 0.2nm
信号方式 …… 峰面积，5s
背景校正 …… 塞曼

用本方法对 15 名正常人的血、尿进行了硅的测定。血硅浓度的平均值为 0.17±0.10(SD)mg/L，尿硅浓度的平均值为 11.0±7.5(SD)mg/L。

(二)光控塞曼石墨炉原子吸收光谱法直接测定血液中硅[56]

采用以 Ca 作基体改进剂，血液基体匹配标准直接测定全血中痕量硅，既降低了硅原子化温度又提高了硅的

测定灵敏度，方法的相对标准偏差小于5.0%，回收率在95.8%～106%之间。

用装尼龙座针头注射器采取静脉血约1.0mL，注入已干燥并预先加有12 500单位肝素钠50μL的塑料离心管中，充分摇匀。取上述血液0.5mL，用于血液基体匹配标准，于预先加有4.5mL混合试剂(2‰聚乙二醇辛基苯基醚(OP)和100μg/mL Ca溶液以1:1(V/V)混合)的塑料离心管中，摇匀，然后取6份各0.5mL，分别加入硅中间标准系列溶液(0，0.2，0.4，0.6，0.8，1.0μg/mL，均含2‰OP溶液和100μg/mL Ca溶液)各0.5mL，摇匀，按仪器条件进行测定。另外再取上述血液0.1mL作为样品，用混合试剂稀释20倍，摇匀，按仪器分析条件测定。

使用日立Z-7000型偏振塞曼原子吸收分光光度计测定硅，波长251.6nm，狭缝宽1.3nm，灯电流7.5mA；载气为Ar 200mL/min；原子化时载气为30mL/min；进样体积20μL；塞曼效应扣背景。测量方式：标准匹配法，浓度直读；计算方式：峰面积积分和峰高同时进行；石墨炉升温程序：干燥60～90℃，15s；90～120℃，20s；灰化500～900℃，15s；900～1 500℃，15s；原子化2 600℃，5s；清洗2 800℃，3s。光控温度(日立180-0341光温度控制装置)结合基体改进剂技术和石墨管改进技术(自制钨涂层石墨管)是提高测定硅灵敏度、缩短原子化温度和灰化温度间距的途径之一，既可提高测硅的精密度，又可延长石墨管的使用寿命。

采用血液匹配标准测定，对实测标准曲线进行了回归，相关系数为0.999 1，与采用峰面积积分和峰高求得的结果基本一致，这说明，血液中基体成分对硅的测定均无明显影响。

应用本方法测定了313例健康成人全血中硅的含量，结果在2.16～8.52μg/mL范围，平均值为4.20μg/mL，还测定了某些病人血液中硅含量，发现一些高血压、脑、心血管病、关节炎和慢性胃炎等患者血液中硅含量有呈负相关关系的统计学意义，为临床研究提供了参考。

Ibrahim H·Fahal等直接利用等离子体发射光谱法测定了铝中毒病人血液中的硅[57]，取0.5mL血样，用1.5mL 1% HNO_3(V/V)稀释，在硅发射线251.611nm处进行测定，用标准工作曲线(0～142.4 μmol/L)法定量。

(三)薄样X射线荧光光谱法直接测定人体全血的硅等11种元素[58]

采用绝对量薄样X射线荧光法(XRF)直接测定人体血中的微量元素，各元素的检出限分别为Si 0.017，Na 2.1、Mg 0.15，Al 0.27，P 0.066，S 0.076，C 10.18，K 0.33，Ca 0.11，Fe 0.18，Zn 0.029μg。

取0.1mL清晨空腹耳血滴于φ51mm中速定量滤纸片上，于红外灯下烤干，用光谱纯试剂(元素、氧化物或盐类)分别配制Si等11种元素的混合标准溶液，将混合标准溶液稀释成不同浓度，每一浓度取20μL滴于同样的滤纸片上。

使用日本理学3080 E3型全自动X射线荧光光谱仪，端窗Rh靶，50kV、50mA，真空光路，其它条件列于表6-4-6中。

表6-4-6　全血中11种元素的测量条件

元素	谱线	计数器	分光晶体	窗宽	峰2θ(°)	T_p(s)	背景1 2θ(°)	T_B1(s)	背景2 2θ(°)	T_B2(s)
Zn	$K_α$	SC	LiF(200)	7～35	41.810	100	41.200	40	43.000	40
Fe	$K_α$	SC	LiF(200)	10～35	57.535	10	56.500	10		
Ca	$K_α$	PC	PET(002)	10～35	45.145	40	44.000	20		
K	$K_α$	PC	PET(002)	10～35	50.630	10	48.800	10		
Al	$K_α$	PC	PET(002)	10～35	144.780	100	143.000	100		
Cl	$K_α$	PC	Ge(111)	10～35	92.770	10	95.500	10		
S	$K_α$	PC	Ge(111)	10～35	110.710	10	113.500	10		
P	$K_α$	PC	Ge(111)	10～35	140.980	10	143.500	10		
Mg	$K_α$	PC	TAP(100)	10～35	45.210	100	46.720	100		
Na	$K_α$	PC	TAP(100)	10～35	55.155	20	53.100	10		
Si	$K_α$	PC	RX-4	10～35	144.590	20	147.500	10		

注：狭缝宽=450μm。

(四)质子激发 X 荧光分析(PAXMF)法测定全血中的硅等微量元素[59]

用加速器产生的能量为 1～4MeV 的高速质子束轰击待测样品，使样品原子的内壳层发生电离，内壳层(K、L、M)电子便克服原子核的束缚而逃逸，继而产生空穴，外层电子向内层空穴跃迁时，便以一定的几率发射出能量确定的特征 X 射线。用 Si(Li)探测器测量 X 射线的能谱，根据特征 X 射线的能量，确定待测样品元素的种类，再根据特征 X 射线的峰面积大小，可推算该元素的含量。

空腹采取臂静脉血 1.5mL，直接收集在用硝酸-自来水-去离子水洗净的玻璃试管内，－20℃下保存。全血样品在真空冰冻干燥机内干燥 24h，4℃下保存。取重量约为 30mg 的干燥血粉盛于体积约为 2mL 的石英小烧杯内，在日本柳本公司 LTA-154 型低温灰化炉中灰化约 36h，加入 80μL 6mol/L HNO_3，使灰化了的全血样品溶解，并加入 20μL 的内标钇溶液(其中钇的质量约为 20μg)制成含内标钇的全血溶液。用微量注射器从样品溶液中吸取 10μL 溶液滴到厚度为 3μm 的迈勒膜(Mylar)上，液滴的面积尽量小于质子束斑的面积，做成约 ϕ4mm 的靶。为使靶物质均匀分布，事先在迈勒膜上滴上 PVP 扩展剂，滴成的靶在干燥器中干燥，此时的靶量小于 $1mg/cm^2$，符合 PIXE 分析测量用薄靶试样的要求。实验装置如图 6-5 所示。

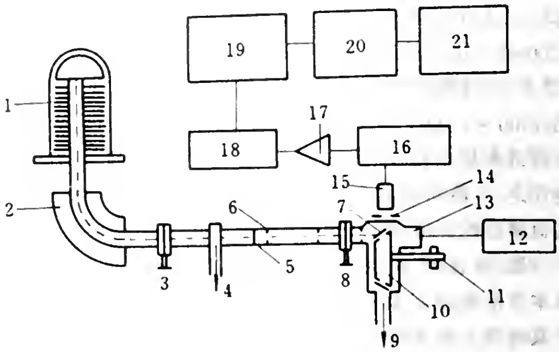


图 6-5　质子激发 X 荧光分析装置示意图

1—静电加速器；2—磁分析器；3，8—真空阀门；4，9—真空泵；5—铝箔；6—石墨准直器；7—靶片；10—靶架；11—靶杆；12—束流积分仪；13—法拉弟圆筒；14—吸收片；15—Si(Li)探测器；16—前置放大器；17—放大器；18—谱增强器；19—S-85 多道分析器；20—PDP11/ 23 计算机；21—打印机

静电加速器提供能量为 2.5MeV 的原子束，由分析磁铁偏转 90°和聚焦，经过厚度为 5μm 的铝箔散射均化后，再经过 3 个直径为 6mm 的碳准直器均匀地打到靶子上，此时质子束的能量为 2.3MeV，质子束强度为 10～20nA，每个样品辐射测量的时间约为 20min，质子束轰击靶样时产生的 X 射线穿过靶室的密封窗(厚度为 18μm 迈勒膜密封)和形状奇特的吸收片(厚 100μm 的铬吸收片，中心有直径 1mm 小孔)，被高分辨的 Si(Li)探测器测量(面积为 $80mm^2$，厚度 3mm，铍窗厚约 25μm)，穿过样品的质子束流的电荷用法拉弟筒收集，每个样品接收的电荷量一般为 10～20μC。

定量分析采用自编的 PAXMF 程序[71]，所用的计算方法视制靶方法及靶的厚薄而异，对于薄靶，常采用相对法计算，即由待测元素和内标元素的 X 射线强度，通过相对灵敏度因子曲线法(又称内标法)，计算得到所测元素的含量。内标和硅元素的灵敏度因子为

$$\eta_{Si}=\frac{n_{Si}}{w_{Si}} \tag{6-5}$$

式中，n_{Si}、w_{Si}是样品中 Si 的特征峰面积和质量。

$$\eta_Y=\frac{n_Y}{w_Y} \tag{6-6}$$

式中，n_Y，w_Y 是内标元素钇(Y)的特征峰面积和质量。相对灵敏度因子 $\eta_{Si,Y}$为

$$\eta_{Si,Y}=\eta_{Si}/\eta_r=\left(\frac{\eta_{Si}}{w_{Si}}\right)\Big/\left(\frac{\eta_Y}{w_Y}\right) \tag{6-7}$$

在实际样品分析中只要按一定的浓度在待测样品中加入内标元素钇，即可同时进行 Si 等多元素分析，Si 元素的含量 w_{Si}为

$$w_{Si}=\left(\frac{N_{Si}}{\eta_{Si,Y}}\right)\Big/\left(\frac{N_Y}{w_Y}\right) \tag{6-8}$$

式中，w_{Si}为靶中 Si 元素的绝对含量(g)或相对含量(μg/g)；w_Y 为待测样品中加入的内标元素钇的绝对含量(g)

或相对含量($\mu g/g$);N_{Si}、N_Y 分别为待测样品中 Si 元素和内标元素钇的 X 射线谱特征峰面积。

用本方法对正常人和急性白血病人全血中的硅等 11 种微量元素进行了测定,并进行了显著性检验,结果列于表 6-4-7 中。从表 6-4-7 中的数据可看出,患者全血中 Si, Cu, Ca, P, S 五种元素的含量及 Cu/Zn 比值都明显高于正常人水平($P<0.01$),而 Zn, K, Fe, Al, Rb 五种元素的含量明显低于正常人水平($P<0.01$)。以上测试结果有助于临床诊断和病情观察,为研究发病机理提供了参考。

表 6-4-7　正常人和急性白血病人全血中的微量元素含量($\mu g/g$, 干重)

	正常人	急性白血病人	*P* 值
例数	32	112	
K	5 980 ± 1 227	4 152 ± 1 213	<0.01
Ca	277 ± 53	385 ± 93	<0.01
Fe	1 808 ± 491	1 383 ± 352	<0.01
Cu	3.3 ± 0.9	11.9 ± 5.1	<0.01
Zn	37.4 ± 5.9	31.0 ± 9.4	<0.01
Cu/Zn	0.088 ± 0.038	0.384 ± 0.281	<0.01
Al	19.9 ± 3.5	15.0 ± 6.6	<0.01
Si	15.9 ± 3.2	19.6 ± 7.7	<0.01
P	165 ± 127	1105 ± 401	<0.01
S	6 236 ± 1241	9 282 ± 1614	<0.01
Rb	16.0 ± 3.2	13.0 ± 5.2	<0.01
Mn	5.5 ± 1.3	5.6 ± 1.5	>0.05

(五)仪器热中子活化法测量生物样品中的硅[60]

称量大约 0.1g 生物样品,装入一支带盖的聚乙烯试管中,在靠近反应堆中部的有^{10}B 屏蔽的超热中子流下辐照,辐照 5min 后,样品被气流萃取,衰减 5min 后,样品在分析器中的 Ge γ 射线探测器上计数 5~10min, γ 射线谱可以转录到磁带上,以便脱机数据处理或直接在分析器的阴极射线管上显示出来,分析结果可借助硅的标样进行处理,将 500μg 硅的标准溶液滴在 Whatman-41 号滤纸上,标准样量要与样品中硅含量相匹配,样品中硅的浓度可直接利用^{29}Al 的标准中计算得到。为了借助于^{28}Al 同位素测定硅,需类似地制备 Al 和 P 的标准以及各自的滤纸空白。(n,γ)和$(n、\alpha)$反应对^{28}Al 的影响可从标准物进行测量或借助于确定的文献浓度进行校正。一般来说,1000 ± 50 纯计数(1σ)对应于 500μg 的标样,不确定性主要来自计数的统计规律,在生物样品中,1σ 计数统计的不确定度大约是 10%。

(六)离子交换高效液相色谱-电热原子吸收光谱法测定人血中的硅和铝[61]

采用液相色谱的方法分离血清中的硅和铝,再用电热原子吸收光谱进行测定。

血样的分离是借助氯化钠(0~0.25mol/L)在 0.02mol/L TRIS-HCl(pH7.4)缓冲液和 0.01mol/L 碳酸氢钠流动相中梯度淋洗来完成的。淋洗液和缓冲液在使用前先用氦气脱气 10min, 流动相从柱中流出通过 UV/VIS 检测器,在 280nm(有时在 220nm)检测并记录色谱图。用不含硅、铝的样品管收集(手动)柱中的各馏份(首先是收集 1min 1.2mL, 以后收集 0.5min 0.6mL),收集后立即用电热原子吸收光谱法进行铝、硅两元素的测定,色谱条件和原子吸收仪工作条件列于表 6-4-8 和表 6-4-9 中。

表 6-4-8　分离血中铝和硅的色谱条件

色谱柱	Protein-Pak DEAE-5PW (75×7.5mm ID, 10μm 粒径)	
进样量	100 和 500μL	
流速	1.2mL/min	
淋洗液	(A)0.02mol/L TRIS-HCl(pH7.4) + 0.01mol/L $NaHCO_3$ (B)A + 1.0mol/L NaCl	
梯度淋洗	时间(min)	B
	0	0
	30	25
	35	0
蛋白检测	UV 吸收在 220 和 280nm	
Si Al 检测	ETAAS(收集馏份 600μL, 0.5min)	

表 6-4-9　ETAAS 测定硅、铝的仪器条件

参　数	元素			
	Si		Al	
分析波长(nm)	251.6		309.3	
原子化技术	平台		平台	
石墨管	涂钨热解管		热解管	
进样体积(μL)	10		10	
样品预处理	柱馏份直接测定			
温度程序步骤	温度(℃)	升温(s)	保持(s)	氩气流速(mL/min)
1	110	20	10	300
2	150	10	5	300
3	800	15	15	300
4	1 200	15	20	300
5	2 400(Al) 2 600(Si)	0	4	10
6	2 700	1	3	300

四、脏器和软组织中硅的测定

(一)电热原子吸收光谱法测定软组织中的硅[62]

加入镧-钙基体改进剂，硅的信号明显增强，在软组织消解液中加入磷酸二氢铵($NH_4H_2PO_4$)，消除了生物基体物质引入的干扰。特征质量为37pg(积分吸收信号等于0.004 4s)，相对标准偏差<5.5%，回收率接近100%，检出限0.14μg/g湿质量。

动物杀掉后，剔除组织，用二次蒸馏水冲洗，称重，在-20℃下贮存在有塞的聚苯乙烯试管中，整个工作应十分小心、以防污染。在用电热原子吸收光谱分析之前采用湿法消化，以破坏样品组织。取0.5～1.0g软组织，加1mL浓硝酸，在有盖苯乙烯试管中在90℃消化4～6h，在试管盖上刺一小孔，以便硝酸蒸汽逸出，清亮的消解液用10mL水稀释后，在4℃下保存。

在分析之前，消解液需用稀释剂(每升中30mg La，30mg Ca，10g $NH_4H_2PO_4$和0.5g Na_4EDTA)稀释10倍，稀释液中的硅由标准曲线计算得到。分析开始时，空白溶液(每升中30g La[$La(NO_3)_3$]，30mg Ca[$CaCl_2$]，1.5g $NH_4H_2PO_4$，0.5g Na_4EDTA和1mL浓硝酸)运行5～8次，得到较低的重复性的吸收值，作为仪器的零点值。

所用仪器为PE Zeeman 3030原子吸收光谱仪，配有HGA-600石墨原子化器，热解涂层石墨管；灯电流30mA；波长251.6nm；带通0.2nm；进样量30μL；信号处理方式为峰面积；Ar为载气，石墨炉升温程序列于表6-4-10中。

表 6-4-10　测定软组织中硅的石墨炉升温程序

步骤	温度(℃)	升温时间(s)	保持时间(s)	Ar流速(mL/min)
1	120	5	50	300
2	160	5	5	300
3	400	5	5	300
4	1 400	10	30	300
5	2 500	0	2	0
6	2 700	1	3	300

(二)X射线荧光光谱法测定猪肝等生物样品中硅等22种元素[63]

动植物样品经80℃烘干，称重，磨细约120目，直接压成样品，测定范围可在0.000x～4%，检出限达0.x～xμg/mL。

称取1.0g颗粒度约120目，在80℃烘干的动植物样品，如猪肝、贻贝等，倒入模具内，拨平后，以25吨的压力制成直径27mm光洁圆片，放入干燥器内待测。本法采用透空法测量，优点在于能有效地减少散射背景强度，提高信背比，降低痕量元素的检出限，结果列于表6-4-11中。

测量仪器采用日本理学3080E型全自动X射线荧光光谱仪、铑靶端窗X射线管、24位置自动样品交换器、DF-350B数据处理系统及软件。测量条件为：除Ba，Pb分别用$L_{\alpha1}$，$L_{\beta1}$线作分析线以外，其余元素(包括硅元素)均采用K_α线作分析线，X射线管电压50kV，电流50mA，粗光栏，真空光路。

采用本方法对猪肝、贻贝、毛发三种标准样品，各平行制样5份进行测定，当含有Na 0.225%、P 1.36%、S 4.33%、Zn 0.019%、Mn 0.001 2%时，它们的相对标准偏差分别为1.6%，0.49%，0.37%，1.9%和5.2%。

表 6-4-11　元素检出限

元素	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Ti	Mn	V
检出限(μg/g)	22.9	6.3	6.7	4.7	2.2	1.6	1.3	2.4	1.5	0.6	0.6
元素	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Rb	Sr	Ba	Pb	K
检出限(μg/g)	0.5	0.7	0.5	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	1.1	0.7	2.2

五、钙化组织样品中硅的测定

(一)电热原子吸收光谱法测定骨骼中的硅[62]

动物骨骼样品在分析其消解液时，加入酒石酸钠作为化学修饰剂，消除干扰，硅的检出限为0.90μg/g湿质量。

处理骨骼样品时，用甲醇和氯仿除去脂肪，并用很强的水流洗去骨髓，在整个工作中要特别小心，防止污染。取骨样 0.1～0.2g，放入带螺帽的聚苯乙烯试管中进行消化，加入 1mL 浓硝酸，在 90℃ 温度下消化 4～6h，螺帽上需刺一小孔，以使硝酸蒸汽逸出，待消解液澄清时，用水稀释到 10mL，在 4℃ 下保存待测。分析之前，先用稀释剂(30mg La，5g 酒石酸钠，制备 1L)稀释 30 倍。

所用仪器和测量条件参见本章第四节四(二)。

六、其它样品中硅的测定

(一)用罗丹明 B 高灵敏分光光度法测定硅[64]

在明胶、聚乙烯醇(PVA)和草酸存在的 0.17mol/L HNO_3 介质中，罗丹明 B(RB)与硅钼杂多酸能形成离子缔合物，产生高灵敏显色反应，缔合物表观摩尔吸光系数 $\varepsilon_{585}=4.5\times10^5$/mol·cm。

取适量水样于 50mL 比色管中，加入 2.0mL 5.0% 钼酸铵，用水稀释至 20mL，摇匀，加入 0.5mL(1 + 3)HNO_3，摇匀放置 30min，然后加入 9.0mL 混合酸(5.0% 草酸水溶液、(1 + 3)HNO_3、酒石酸，按体积比 4:2:3 混合)，边加边摇，放置 50s 后立即加入 8.5mL 混合试剂(1 + 3)硝酸、RB、1% 明胶水溶液、0.05%PVA 水溶液按 4:7:6:4 体积比混合)，迅速而轻轻地摇匀，用水定容后再轻轻摇匀，用 1cm 比色皿，以试剂空白为参比，测量 585nm 处吸光度，硅浓度在 0～3.5μg/50mL 范围内与吸光度有良好的线性关系。

常见的 Cl^-，Br^-，I^-，SO_4^-，Ac^-，NO_3^-，$C_2O_4^{2-}$，H_2Y^{2-} 及 K^+，Na^+，NH_4^+ 等不干扰测定。相对误差≤3.0% 时，下列倍量的离子不干扰测定：Cu^{2+}(135)，Al^{3+} 和 Ca^{2+}(各 1335)，Fe^{3+}(1200)，Ni(670)，Zn^{2+} 和 Mg^{2+}(各 500)，As(Ⅴ)(470)，W(Ⅵ)(100)，Sn(Ⅱ)和 V(Ⅴ)(各 70)，Co^{2+}(35)，Bi^{3+}(27)。Pb^{2+} 与 P(Ⅴ)均干扰测定，可分别以冰醋酸和酒石酸消除之，消除结果见表 6-4-12。

表 6-4-12　消除 Pb^{2+} 和 P(Ⅴ)干扰的结果

共存离子	共存离子加入量(μg)	加入的掩蔽剂	Si 加入量(μg)	Si 测得量(μg)
Pb^{2+}	10.0	0.5mL 冰醋酸(A)	1.5	1.51
P(Ⅴ)	3.0	3.0mL10%酒石酸(B)	1.5	1.54
Pb^{2+} P(Ⅴ)	10.0 3.0	0.5mL A + 1.5mL B	1.5	1.54

王建华等利用催化动力学光度法测定微量硅[65]，硅酸根对 Cr(Ⅲ)-茜素红的显色反应在微酸性条件下具有显著的催化作用，据此提出了测定硅的动力学新方法。

(二)光控温度塞曼石墨炉原子吸收光谱法直接测定水中硅[66]

以钙作为基体改进剂，钨涂层石墨管直接测定水中硅，方法的相对标准偏差小于 5.0%，回收率在 96.8%～106% 之间。

根据水样中的硅含量，用水直接稀释至约为所测标准加入法曲线浓度范围的 2 倍。标准加入法工作曲线：预先配制含有 500μg/mL 钙基体溶液的 0，0.2，0.6，1.0，1.4μg/mL 硅标准系列溶液，然后分别取 5mL，再各加入同体积的水样，混匀，在日立 Z-7000 型偏振塞曼原子吸收分光光度计上测定。波长 251.6nm，狭缝 0.4nm，灯电流 7.5mA，载气(Ar)200mL/min，原子化时(Ar)30mL/min，进样体积 20μL，塞曼效应扣背景。

测量方式为标准加入法，浓度直读，计算方式为峰面积积分和峰高同时进行。石墨炉升温程序和参数为：干燥 70～120℃，30s；灰化 500～900℃，15s；900～1 500℃，15s；原子化 2 600～2 600℃，5s；清洗 2 800～2 800℃，3s。

本方法采用标准加入法测定硅，并对实测标准加入法曲线进行回归分析，相关系数为 0.999 7，与采用峰面积积分和峰高所求得的结果基本一致，说明水中基体成分对硅的测定无明显影响。

任玉林等采用光控石墨炉原子吸收光谱法对矿泉水中的硅进行了测定[67]，利用光学温度控制器使测量硅的峰高信号增强一倍，缩短了原子化时间，提高了测量精密度及石墨管的使用寿命。所用仪器为日立 Z-8000 型偏振塞曼原子吸收分光光度计，日立 180-0341 光学温度控制器。操作条件：波长 251.6nm；灯电流 10mA；狭缝 0.2nm；Ar 载气流速 180mL/min，原子化阶段 30mL/min；测量方式为浓度直读；计算时间为 5.0s；时间常数为

0.2s；进样体积为 10μL；干燥 80～120℃，30s；灰化 1 400℃，30s；原子化 2 800℃，5s；清洗 2 900℃，3s。

当 Fe^{3+}，Al^{3+}，Ca^{2+}，Mg^{2+}（皆为氯化物）不大于 1 000 倍 Si 的含量时，对测定无干扰；HNO_3、$HClO_4$ 产生较大干扰，试液中 HNO_3、$HClO_4$ 的量达到 5%时，Si 的吸收信号分别下降 43% 和 53%；PO_4^{3-} 干扰严重，试液中加入 25μg/mL 的镧（La）可完全消除 PO_4^{3-} 的干扰。

刘毅生等用电感耦合等离子体原子发射光谱法直接测定一种低醇发酵饮料中的硅[68]，试样总固形物在 2mg/mL 以下时，可直接供 ICP 测定，测定所用仪器和参数是：ICPQ-100 型等离子体光量计，入射功率 1.6kW，观察高度在负载线圈上方 15mm；载气流量 1.05L/min(Ar)。否则用 5%HCl 稀释至一定倍数后供 ICP 测定。试液中加入一定量的钪（Sc）作内标，按式(6-9)计算结果：

$$元素含量(mg/L)=\frac{测定值(mg/L)}{Sc\,的回收率} \tag{6-9}$$

用本方法测定了硅等 10 个元素，相对标准偏差为 0.56±5.3%（$n=10$），回收率分别为 95.0%～110%。

（三）硅钼蓝杂多酸极谱法测定痕量硅[69]

硅钼蓝杂多酸在 pH9.6 NH_3-NH_4Cl 缓冲液中于 －1.12V(vs.SCE)处产生一个灵敏的极谱吸附波，导数波高与硅浓度在 0.02～10μg/mL 有线性关系，检出限 0.008μg/mL，回收率为 94.8%～103.4%，对浓度为 0.16μg/mL 水样测 11 次时，相对标准偏差为 4.1%。

分别吸取经快速滤纸过滤后的水样各 2mL，置于 10mL 比色管中，加入 0.5mL 0.2mol/L 盐酸，1.0mL 4.0mg/mL 钼酸铵，用水稀释至 5mL，摇匀，放置 15min，加入 1mL 1mol/L 草酸，摇匀约 30s，加入 0.4mL 6mol/L HCl，0.5mL 20mg/mL 抗坏血酸，摇匀，放置 5min，用（1＋1）$NH_3·H_2O$ 调节 pH 为 9～10，加入 2mL pH9.6 NH_3-NH_4Cl 溶液（取 690mL 0.2mol/L $NH_3·H_2O$ 与 310mL 0.2mol/L NH_4Cl 溶液混合，用酸度计测定 pH 值，以稀盐酸或氨水调节 pH 至 9.6），用水稀释至刻度，转入电解池，于 JP3-1 型示波极谱仪上从 －0.90V 起扫描，得到导数极谱图，测定一阶导数波高，并由工作曲线查得所测浓度。

对于 1μg/mL 硅的测定来说，大量的草酸、柠檬酸、酒石酸、EDTA 不干扰，其它离子的允许量为（括号内为倍数）：Ca^{2+}（2×10^5），Mg^{2+}（1×10^4），Al^{3+}（6×10^3），Zn^{2+}，Ni^{2+}（2000），Ba^{2+}（1200），Fe^{3+}，Mn^{2+}，Cr^{6+}（1000），Cd^{2+}（700），Ga^{3+}，Ti^{4+}（400），Co^{2+}（300），Cu^{2+}（200），As^{3+}，Pb^{2+}，Nb^{5+}（100），Sb^{5+}（10），PO_4^{3-}（60）。加入 1mL 1mol/L 草酸溶液，可允许 500 倍 P 共存。加入 EDTA 可掩蔽 Sb^{5+} 等常见离子。

朱化雨等利用示波极谱法测定微量硅[70]，取水样 0.5mL 于 50mL 量瓶中，加 2mL 0.5mol/L $H_2C_2O_4$，用水定容至刻度，取一定量的稀释水样于 100mL 烧杯中，加入 2mL 混合底液（称取钼酸铵 15.40g 以及酒石酸锑钾 0.58g 溶于少量水，并移入 1 000mL 量瓶中，加入浓盐酸 212mL 后，用水定容至刻度，摇匀），1mL 0.15mol/L 罗丹明 B 溶液，摇匀，室温下放置 15min 后，用水稀释至 50mL，通氮除氧后，在 JP-1A 型示波极谱仪上记录导数示波极谱峰高，起始电位为 0.20V(vs.SCE)。当盐酸浓度为 0.1mol/L、钼酸铵浓度为 3.5×10^{-3}mol/L、酒石酸锑钾浓度为 7.0×10^{-5}mol/L 及罗丹明 B 浓度为 3.0×10^{-3}mol/L 时波形最好，峰电流达极大值。硅浓度在 0～10μg/50mL 范围内与峰电流呈线性关系，回收率 95%～104%之间检出限为 0.03μg/50mL。

在硅浓度为 5μg/50mL 和相对误差小于 5%时，以 mg/50mL 计，当 Al^{3+}（25），Mg^{2+}（30），Sr^{2+}（21），Cu^{2+}（7）Zn^{2+}（40），NH_4^+，Ni^{2+}（20），Cd^{2+}（22），Ba^{2+}，Co^{2+}（5），Sn^{2+}（0.1），Mn^{2+}（11），Fe^{3+}（18），Fe^{2+}（45），Pb^{2+}（2），Hg^{2+}（0.2），Ag^+（0.5），As(V)（3×10^{-2}），NO_3^-（60），Cl^-（10）时不干扰测定；PO_4^{3-} 产生严重正干扰，用草酸络合掩蔽即可消除干扰。

第五节　痕量碘的测定

一、引　　言

碘的原子序数为 53，价电子层结构为 $5s^2$、$5p^5$，$5d^0$。与稀有气体原子外层的 8 电子稳定结构相比，仅缺少 1 个电子，因此，碘与其它卤族元素一样，有获取 1 个电子而成为 I^- 的倾向。由于碘的最外电子层有空的 d 轨道，p 轨道甚至 s 轨道里的成对电子可以激发到空的 d 轨道上去，这样就会有 3，5，7 个未成对电子，所以它的氧化数主要有 －1，0，＋1，＋3，＋5，＋7。

甲状腺对碘有高度的亲和力，一个 25g 重的甲状腺大约含有 10mg 的碘，接近人体总碘的 80%，其余分布于

血液、肌肉、骨骼、皮肤、肝、肾、肺、乳、腺、卵巢、胎盘、睾丸等处，具体含量列于 6-5-1 中[5]。

表 6-5-1 人血液和部分组织碘含量

名 称	样本数	碘含量	名 称	样本数	碘含量
全血	103	0.038	淋巴结	6	0.03
脑	10	0.02	肌肉	6	0.01
肾	8	0.04	卵巢	5	0.02
肝	11	0.2	睾丸	6	0.07
肺	11	0.07			

注：单位：全血为 mg/L，其它组织(鲜样)为 μg/g。

由于碘在人体内的消涨水平与健康有密切关系，因此正确分析碘的含量十分重要。目前已建立起多种分析碘的方法，如分光光度法、离子选择电极法等。但是，应当注意的是不同样品中微量碘测定的差别主要在于样品的前处理，如所用的试剂必要时需先除碘，在烘干、灰化等过程中，也应特别注意防止碘污染。

二、人发中碘的测定

(一)离子色谱法测定头发中的碘[72,73]

发样须先剪碎，洗净、晾干，称取制备好的样品 0.2～0.5g，放在预先垫有 3.0g 艾斯卡试剂(GR 级碳酸钠与氧化锌(3:2)研细混匀)的瓷坩埚中，拌匀，再覆盖 3.0g 艾斯卡试剂。将坩埚置于马福炉中升温至 800℃，保温半小时。取出冷却后用水提取，定容至 50mL，摇匀，静置过夜。吸取上层清液 10mL，加 1% 抗坏血酸液 0.1mL，预先处理成 H 型的 732 型阳离子交换树脂 10g，摇动，静态交换 2h 左右，吸出 2mL 清液，用 0.1mol/L NaOH 溶液调至中性即可进样。

所用仪器为带安培检测器的 Dionex-2020i 型离子色谱仪，色谱柱为 AS5，保护柱为 AG5，淋洗液为0.015mol/L $NaNO_3$，流速为 2mL/min，最佳施加电位为 +0.26V，输出为 10nA/V，进样量 50μL。

方法的回收率虽只有 82%～93%，但与纯标准回收率较一致，因此在测定样品时，每批都带 3～5 个标准同步操作，以此计算样品中碘含量，能提高分析结果的准确度。方法的精密度相对标准偏差为 3.37%（$n=12$），检出限为 0.046μg/g。

采用艾斯卡试剂熔样、水提取、阳离子树脂交换的方法不仅能使样品分解完全，除去有机物，碘被熔剂吸收形成稳定的碘化物，且谱图简单、清晰。经处理后的样品基本无干扰，只有 SO_4^{2-} 往往会在 I^- 前、后出现一个色谱峰，其位置与 SO_4^{2-} 的浓度有关，浓度越大，保留时间越短，有时会干扰 I^- 的测定。消除方法是改变取样量或改变淋洗液浓度，使 SO_4^{2-} 峰远离 I^- 峰，另外还可以用加 Ba 型阳离子前置柱的方法除去 SO_4^{2-}。

三、体液中碘的测定

(一)电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测量血清和尿中的碘[74]

以含铕的溶液为内标，样品稀释后直接在等离子体内雾化，在 $m/Z=127$ 处测碘，检出限为 1.6μg/L，线性范围为 0～400μg/L，回收率接近 100%，相对标准偏差小于 3%。

取 200μL 的血样或尿样(24h)，用 1 800μL 含 1% HNO_3 和 25μg/L 铕的溶液稀释，大约稀释 10 倍即可。制作工作曲线时，采用 Titrisol 标准液(Merck)，其组成是 3.3g/L Na，0.15g/L K，0.1g/L Ca 和 0.02g/L Mg。标准溶液中含碘 100 和 400μg/L 空白溶液中不含碘。空白和上述两个标准液在用与样品相同的稀释剂稀释后引入雾化室。

所用仪器由改装的 Nermag R1010C 质谱 DURR 型等离子体源(56MHz，功率 1.2kW)、Fassel 炬气管、Meinhard 雾化室及 Scott 室组成，氩气的流速为 12L/min，雾化室流速为 0.75L/min，改装后的质谱有一个双锥接口，三个独立的泵段，一个四极质谱的离子入口，350mm 四极质谱分析器，质谱范围是 0～300μ，扫描速度为 2000μs^{-1}，数据系统采用 IBM AT"Spectral 30"软件，入口处有自动进样器，用蠕动泵以 1mL/min 的速度进样，在 $m/2=127.79$ 和 153 处分别测定碘和铕，背景值在 $m/2=125.5$ 测量，每一次分析包括清洗时间持续 80s，而对所

选择离子响应值的积分时间为 50s，背景值可由计算机从每个离子的信号中自动扣除，碘给出信号的变化由内标铕来校正。选铕作内标是因为它在生物样品中的浓度很低，而且毒性可以忽略。另外，在每个样品中加入铕的量 25μg/L 是很高的，足以掩蔽原有铕含量可能带来的影响(生物样品中铕含量低于 1μg/L)，在 $m/2=153$ 处没有观察到特别的干扰。在 $m/2=125.5$ 处测量背景，只有碲在 $m/2=125$ 处有响应，但通常碲在生物样品中的含量不很高。

此方法可以同时测定血、尿中的溴，用此法测定了 26 名健康人血、尿中的碘和溴，结果列于表 6-5-2 中：

表 6-5-2　26 人血、尿中碘的测定

名　称	血 (μg/L)	尿	
		(μg 每 24h)	(μg/g)肌酸酐
男人($n=12$)	53±7	109±88	77±62
		(27～315)	(27～219)
女人($n=14$)	62±13	80±106	76±101
		(33～403)	(34～193)
全体($n=26$)	58±12	94±97	76±78
		(27～403)	(27～219)

从表 6-5-2 以中可看出，女人血中的碘浓度(62±13μg/L)明显高于男人(53±7μg/L)。

(二)放射化学中子活化法分析尿中碘[75]

把液体样品(1～2mL)或冻干的尿样(50～100mg)密封在清洁的聚乙烯试管中进行辐照，同时也将一个等量的碘标准液(10μg/mL I^- 于 5% NH_3 水溶液中)进行辐照，热中子辐射通量约 $4\times10^{12}n/cm^2\cdot g$，辐照时间为 3～5min。

^{128}I 的放射化学分离方法有三种。第一，碘化树脂柱(Dowex I-X8，$I-I_2$ 形式)：辐照后的尿样注入树脂柱(高为 3cm，直径 0.6cm)，用 5mL 水洗样品试管(瓿瓶)，柱子用 15mL 2% NaCl 溶液淋洗，树脂的活性用 γ 探测器计数；第二，直接萃取：辐照后的样品与 1mL 10% $NaNO_2$ 溶液和 10mL CCl_4 一起转移至盛有载液和 2.5mol/mL H_2SO_4 的分液漏斗中，萃碘两次之后用 2mL 10% Na_2SO_3 反萃，重复氧化和萃取，用同轴高效 Ge 探测器测量有机相中 ^{128}I 的放射性；第三，Schöniger 燃烧：辐射冷冻干燥后的样品在氧的气氛中燃烧(21Schöniger 燃烧瓶)。

(三)顶空-GC 法测定尿中碘[76]

碘和硫酸二甲酯反应生成碘甲烷，应用顶空-GC 法测定尿中微量碘，无需消化处理，测量的标准偏差为 0.082～0.121，相对标准偏差为 0.8%～3.1%，回收率为 86.69%～93.63%。

取待检尿样 1mL 于(25±0.01)mL 顶空汽化瓶中，加水至 5mL，准确吸取 5mL 0.005mg/L KI 标准溶液加入瓶中，加 0.10g 锌粉，0.5mL 2mol/L NaOH 溶液，0.4mL 硫酸二甲酯溶液，密封摇匀，置于 45±0.01℃ 超级恒温箱中，平衡 60min，用微量注射器上部气体 10μL，注入气相色谱仪，以峰高定量，保留时间定性。

采用带有 Ni^{63}ECD(电子捕获)气相色谱仪，色谱柱为 200cm×0.35cm(内径)内装 Porapak QS(60～80 目)，柱温为 134℃，检测室温度为 200℃，汽化室温度为 230℃，载气流量为 35mL/min，脉冲 100μs，高阻 $10^9\Omega$。

F^-，Cl^-，Br^-，NO_3^- 等离子在正常情况下对测定无干扰，但 NO_3^- 对本法存在着正干扰，可使结果偏高。由于雪菜及雪菜汁中 NO_3^- 含量很高，对于这一类制品的蔬菜，在测定尿碘前几天应停止吃此类食品。在分析时，NO_3^- 的干扰可在碱性条件下加锌粉消除：$NO_3^- + 4Zn + 7OH^- = NH_3^+ + 4ZnO_2^{2-} + 3H_2O$，由于不同厂家的锌粉还原能力不同，因此在测定时加以注意，同时其用量应准确至 0.1g。

(四)气相色谱法(混酸消解尿样)测定尿碘[77,78]

用氯酸和硝酸配制的混合酸将碘氧化成碘酸盐，在碱性条件下用亚硫酸氢钠将溶液中的碘酸盐、氯酸盐同时还原成碘化物和氯化物，再在酸性条件下用亚硝酸钠将碘离子氧化成单质碘(氯离子不被氧化)，单质碘与丁酮作用衍生成碘丁酮进行测定。

取以硝酸酸化的尿样 2mL，置于 250mL 圆底烧瓶中，加入 5mL 混酸(氯酸：硝酸＝3:2 V/V)及数粒玻璃珠，

煮沸回流 90min，冷却后取下，转入 25mL 比色管中，加入 5.5mL 12mol/L KOH 溶液，定容至 15mL，待溶液冷至室温且沉淀完全后，过滤，取滤液 10mL 于 125mL 分液漏斗中，加入 1.0mL 10% $NaHSO_3$，混匀后用 0.4mL 1∶1 H_2SO_4 酸化，依次加入 2.0mL 10% $NaNO_2$ 及 0.5mL 丁酮，振摇后放置 30min，加 5mL 正己烷，振摇 3min 后弃去水层，用 5mL 2.5% Na_2SO_4 溶液洗涤正己烷相两次，从分液漏斗上口将正己烷倒入装有数克无水硫酸钠的 5mL 具塞比色管内，取 1μL 进样。

采用带有电子捕获检测器的气相色谱仪(GC-ECD)，玻璃填充柱 2m×2.5mm(内径)，装填 405 担体(80～100 目)，涂以 5% 硅油 I 固定液，柱温为 110℃，进样口及检测器温度为 200℃，载气(高纯氮)流量为 40mL/min。

尿碘含量在 50～250μg/100mL 范围内有良好的线性关系，相关系数 $\gamma=0.998\,6$，回归方程 $Y=0.7+33.5X$，结果用单点外标法计算，方法回收率($n=5$)为 94.19%～104.42%，精密度($n=8$)以相对标准偏差表示为 0.67%～1.47%。

消化液中存在着大量的氯酸盐，而碘酸盐则必须是在氯酸盐完全还原成氯离子后才能被还原成碘离子，为使还原反应进行得完全，在操作中使用了过量的亚硫酸氢钠和亚硝酸钠，由于 $E^{\circ}_{Cl_2/Cl^-}=1.358V$ 大于 $E^{\circ}_{NO_2^-/NO}=0.99V$，即亚硝酸钠不能将氯离子氧化成单质氯，故氯离子对测定不产生干扰。

(五)顶空气相色谱法测定血清中微量碘[79]

碘离子与硫酸二甲酯反应生成挥发性的碘甲烷，方法回收率为 88.26%～95.72%，相对标准偏差为 0.72%～2.2%，最低检出限为 20ng/L。

取待测血清 1mL 于 25.00mL 顶空汽化瓶中，加水至 5mL，加锌粉 0.10g，再分别加入 0.5mL 2mol/L NaOH 和 0.4mL 硫酸二甲酯密封摇匀，置 45±0.01℃ 超级恒温箱中平衡 60min，用微量注射器取上部气体 100μL，注入气相色谱仪进行分析。

仪器和实验条件参见第六章第五节中的三、(三)。

测定过程中，Cl^- 在 20mg/L 以下对 I^- 测定无干扰，微量 F^- 对本方法测定无干扰，Br^- 虽能生成相应溴甲烷，但其保留时间与碘甲烷不同，不干扰本法测定，NO_3^- 对本法有正干扰，可参见第六章第五节中的三、(三)。

(六)高效液相色谱法测定尿中碘化物[80]

利用此法测尿中碘化物浓度的线性范围为 0.1～200μmol，重复性以相对标准偏差表示为<4%($n=5$)，检出限为 0.1μmol。

取 1.0mL 尿液放入 15mL 带螺帽的离心试管中，加 1mL 乙腈和 3mL 去离子水，摇动混合 20s 并以 2 000g 转速离心 10min，取 50μL 上清液直接注入色谱系统，尿样中碘化物的浓度由测量得到的峰面积，从工作曲线得到。

高效液相色谱为 Dionex 分析系统，带有 DQP-1 高压泵、50μL 定量管进样器和 ECD 安培检测器、Ag 工作电极和 Ag/AgCl 参考电极以及 AG4A 阴离子预柱(50×4mm I.D.)、AS-4A 薄膜阴离子交换柱(250×4mm I.D.)和 D-2500 色谱处理机。色谱流动相是由 4.3mmol 的磷酸氢钠，3.4mmol 无水碳酸钠和 0.8mmol 4-氰基苯组成，流速为 1.0mL/min，柱温为室温，安培检测器的电位为 +200mV(vs. Ag/AgCl)，具有 30nA/V 的输出范围。

从保留时间来看，溴化物、氯化物、氟化物、抗坏血酸、一价金属磷酸盐、二价金属磷酸盐以及硫酸盐的保留时间分别是 1.62′，1.04′，4.03′，1.28′，2.82′，2.21′及 2.28′，而碘化物的保留时间为 6.13′，它们对尿中碘化物的测定没有干扰。

(七)离子对反相高效液相色谱法测定尿和血中的碘化物[81]

在样品中加入十六烷基三甲基氯化铵之后，形成了碘离子对，用有机溶剂进行萃取，分析血样 0.5mL 时，检出限(信噪比 3)为 0.2μg/L。

取 0.050～0.500mL 的血或 0.020mL 的尿放入试管中，加 1mL 乙腈，混合 2min，在 5 000g 速度下离心 10min，上清液收集到清洁试管中，0.500mL 的 HDTA(十六烷基三甲基氯化铵)水溶液加到 0.500μgI^- 中并混合 2min，形成离子对后用 2mL 二氯甲烷萃取，大约需用 20min，然后在 5 000g 速度下离心 10min，取出有机相并在氮气流下挥发至干，残留物用 2mL 二氯甲烷分两次溶解，每次 1mL。然后分两次通过 Sep-Pak C_{18} 柱进行纯化(柱子预先在二氯甲烷溶液中浸泡 24h)，最后，这 2mL 流出物在氮气流下挥发至干，得到的干残留物用 0.120mL 流动相溶解，取 0.100mL 注入色谱仪进行分析。

色谱柱为 ODS Hypersil 5-μm(250×4.6mm I.D.)，保护柱为 PSF 25 C_{18} 5-μm，检测器为库仑计，流动相为水-乙腈(65∶35，V/V)含有 0.023mol Na_2HPO_4 和 1.3mmol HDTA，流动相的 pH 值用磷酸调节到 6.8±0.1，在样品

注入色谱之前需用 Sep-Pak C_{18}柱(Millipore Waters St.Quen tin-en-Yve lines, France)进行净化处理。

在测定血碘时校准物为 2mg/L I^-的 $KI(KI_s)$水溶液和正常人的血，校准曲线有四点：第一点是人血-水(9.50:0.50 V/V)；第二点是人血-KI_s(9.50:0.50, V/V)；第三点是人血-KI_s-水(9.50:0.25:0.25, $V/V/V$)；第四点是人血-KI_s-水(9.50:0.10:0.40, $V/V/V$)。在测尿碘时，使用同样的浓度范围，只是用二次蒸馏水代替人血即可。

血碘测量的线性范围是 1.50～152μg I^- ($y = 0.527x + 0.008$, $\gamma = 0.994$, $n = 6$, y 是峰面积(V_s), x 是碘浓度(μg/L))，人血样品测定(当含碘 15μg/L 时)批内精密度是 4.0%($n = 5$)，批间的精密度是 4.3%($n = 5$)。当含碘 100μg/L 时，批内精密度为 4.3%($n = 5$)，批间的精密度为 5.8%($n = 5$)。回收率为 97%～99%。

用此方法对 6 个年龄从 0.9～5.2 岁(平均年龄 1.6 岁)的儿童测定血碘是 7±5μg/L，对 13 个年龄从 1.1～12.3 岁(平均年龄 4.6 岁)的儿童测定尿(24h)碘是 80～350μg/24h。

四、脏器和软组织中碘的测定

(一)分光光度法测定动、植物样品中的碘[82,83]

动、植物样品中的碘有的以有机碘化物存在，加热时易生成元素碘挥发损失，如在样品中加入适量碱，加热、灼烧，用水提取富集后可用比色法测定，可测定大于 0.1μg/g 碘的样品。

称取试样(0.100 0～1.000g)放入镍坩埚中，加 5g 混合剂(Na_2CO_3 与 ZnO 按 7:3 混合，研细)，混匀，加约 20mL 水，在高温电炉上加热至微沸，移至低温炉上继续加热至蒸干，移至高温炉上使有机质炭化，再移至马福炉中，升温至 650℃，保温 30min，取出稍冷，放入盛有约 70mL 热水的聚四氟乙烯烧杯中，洗出坩埚，用中速滤纸过滤，滤液上 717 阴离子交换树脂(80～100 目，内径约 6mm，装柱 30～33mm)，用水洗杯一次，洗柱 3 次，再用 5mL 0.5mol/L $NaNO_3$ 洗柱，待流尽后用 19mL 2mol/L $NaNO_3$ 解脱 I^-，解脱液收集在 25mL 比色管中(约含 0～20μgI^-)，加甲基橙指示剂 1 滴，用 1mol/L HCl 中和至刚变成红色，利用淀粉比色法测定，加一滴 1mol/L HCl 和 0.5mL 饱和溴水，摇匀并放置 5min，加 0.5mL 20%甲酸钠，放置 5min 以破坏过剩氧化剂，加 0.5mL H_3PO_4(1:2)，加 1mL 1%KI，加 1mL 0.5%淀粉，稀释至 25mL，10min 后在 570nm 处用 1cm 比色池，以试剂空白作参比测定吸光度。若样品中碘含量高，可不经交换柱富集，直接取样品滤液中和后测定，若样品中含碘量很低，则取部分解脱液(约含 0～0.4μgI^-)于 25mL 比色管中，用 1mol/L HCl 中和至中性，利用催化比色法测定，加入与样品液等量的 $NaNO_3$，加 2mL 20%NaCl，1mL H_3AsO_3-H_2SO_4 溶液(0.6gAs_2O_3 加水约 100mL 及 3 粒 NaOH，溶解后加 105mL 浓硫酸，用水冲至 250mL)，加水至 14mL，混匀，放入 25℃左右水浴中，15min 后按一定顺序和时间间隔向管中加入 1mL Ce(Ⅳ)溶液(称 3.34g$Ce(SO_4)_2(NH_4)_2SO_4\cdot4H_2O$ 于 500mL 容量瓶中，用水溶解，加 11mL 浓硫酸，用水冲至刻度)，立即摇匀，10～15min 后按相同顺序及时间间隔加入 1mL 亚铁盐溶液(1.5g$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot6H_2O$)溶于 97.5mL 水中，加 2.5mL H_2SO_4(1+1)，加 1mL 4%KCN，取出比色管架，在室温下放 20min，用 1cm 比色池，以去离子水作参比，在 488nm 处测量吸光度。

(二)离子缔合富集阴极溶出伏安法测定鸡肝中痕量碘[84]

以十六烷基三甲基溴化铵阳离子(R^+)为离子缔合剂，选择适当电位，使 I^-经电极氧化生成 I_2，与 Br^-络合成 I_2Br^-，再缔合为 RI_2Br 沉淀，富集于玻碳电极上，以直流电压线性扫描阴极溶出法测定，测定下限浓度达 1ng/mL，测定相对标准偏差<9%，回收率在 94%～119%之间。

鸡肝样品需在约 70℃下烘干，碾成粉末，准确称取 0.1g 左右，置于氧燃烧瓶内的定量滤纸条上，盛样品端卷成小方块，挂在燃烧瓶 Pt 丝上，按文献[85]方法燃烧，吸收剂为 10mL 2%甲酸钠含 0.1mol/L H_2SO_4 或 1%甲醛含 0.1mol/L H_2SO_4。测定时，将处理好的样品溶液放入 50mL 容量瓶中，加入 5mL 4×10^{-4}mol/L 十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)，5mL 7.5×10^{-3}mol/L KBr 和 5mL 1mol/L H_2SO_4，定容，取 5.00mL 于电解池中，插入与仪器连接好的电极(工作电极-玻璃电极；Pt 电极-参比电极-Ag/AgCl 电极)，在 79-1 型伏安分析仪上于 +0.95V 电位下电解富集 3min，静止 30s，以 250mV/s 扫描速度扫至 −0.2V，用 LZ-3-104 型 x-y 函数记录仪记录二次导数曲线峰电流值，其峰电位为～+0.1V(v.s Ag/AgCl)。于 −0.2V 下洗脱 1min，重复上述操作进行第二次测定，样品采用标准加入法定量，I^-浓度在 1～45ng/mL 范围内与峰电流值成线性关系。

多数离子不干扰测定，SO_3^{2-} >I^- 400 倍以上有影响，S^{2-}，$S_2O_3^{2-}$ 干扰较严重，而生物样品中含硫经氧燃烧法处理后转变为 SO_3^{2-}，其量一般小于 400 倍碘，故不干扰测定。其它共存离子的最大允许量列入表 6-5-3 中。

表 6-5-3　共存离子的最大允许量(误差≤5%)

共存离子(A)	Fe^{3+}	Al^{3+}	Bi^{3+}	Sb^{3+}	Fe^{2+}	Cr^{3+}	Hg^{2+}	Cu^{2+}	NO_3^-	NO_2^-	SO_3^{2-}	S^{2-}	$S_2O_3^{2-}$
最大允许量(μg/mL)	100	200	8	25	10	200	200	200	200	200	4	0.1	0.1
比值[A]/[I^-]	5 000	10 000	400	1 250	500	10 000	10 000	10 000	10 000	10 000	400	5	5

五、钙化组织中碘的测定

(一)溴酸钾氧化酸性间胺黄动力学光度法测定海虾中微量碘[86]

基于硫酸介质中，硫代硫酸钠存在下碘对溴酸钾氧化酸性间胺黄而使其褪色的抑制作用，建立了测量微量碘的方法，测定线性范围 0.02～0.40mg/L，检出限为 1.5×10^{-8}g/mL。

取海虾(海带等生物样品)洗净、烘干、粉碎，称 0.1～2.0g 于镍坩埚中，加入 10mL 2mol/L KOH，浸泡 10min，小心加热至近干，于 650℃灼烧 30min，冷却，加少许热水溶解，转入小烧杯中，以酚酞为指示剂，用 2mol/L HCl 中和滤入 50mL 容量瓶中定容。取二支 10mL 具塞刻度比色管，各依次加入 1.0mL 0.1%的酸性间胺黄水溶液 0.5mL 0.005mol/L 的 $KBrO_3$ 水溶液、1.4mL 2.0mol/L H_2SO_4 溶液、0.7mL 0.1% $Na_2S_2O_3$ 水溶液，于一支管中加入 4μgI^-溶液，另一支不加，均用水稀释至刻度，摇匀，迅速放入 60℃恒温水浴中，同时启动秒表 8min 时自水浴中取出，流水冷却 5min，在 525nm 处，用 1cm 比色皿，以水作参比，测定 I^- 抑制体系溶液的吸光度 A 和褪色反应溶液的吸光度 A_0，以 $\Delta A=A-A_0$ 对浓度作图。

对二十余种常见离子进行了干扰试验，结果表明，相对误差在±5%以内，0.4mg/L 的 I^- 中允许 1 000 倍的 K^+, Na^+, NH_4^+, Al^{3+}, Ca^{2+}, Cd^{2+}, Cl^-, F^-, NO_3^-, SO_4^{2-}；500 倍的 Mg^{2+}, Cu^{2+}, Ag^+, Hg^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, W(Ⅵ), PO_4^{3-}；200 倍的 M_0(Ⅵ), SiO_3^{2-}；100 倍的 Zn^{2+}, Fe^{2-}；50 倍的 Ba^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}；10 倍的 V(Ⅴ), Cr(Ⅵ), Br^-, NO_2^- 在此体系中与 Na_2O_3 作用已不干扰，有机还原物质的干扰在样品灼烧时已排除。

六、其它样品中碘的测定

(一)化学发光法测定痕量碘离子[87]

利用丙酮-H_2O_2-ClO^- 体系的化学发光反应，基于碘离子对该发光反应的催化作用，对碘离子进行测定，检出限达 2.0×10^{-11}g/mL I^-，线性范围为 4.0×10^{-10}～3.0×10^{-7}g/mL，对含 5.0×10^{-9}g/mL I^- 来说，重复测定的相对标准偏差为 4.3%($n=10$)，回收率为 95%～105%。

在实际水样中加入适量的 EDTA，使之浓度为 0.005mol/L，取 1mL 上述样品放入充分清洗过的反应池中，加入 2mL 丙酮溶液，再分别加入 1mL 1.45mol/L H_2O_2 溶液和快速稳定地加入 1mL 0.02mol/L 的 ClO^- 溶液(ClO^- 溶液以氢氧化钠将 pH 值调至 13.5 为佳)，试剂混合顺序以丙酮-H_2O_2-I^--ClO^- 为佳，这时得到的化学发光信号强度的差值 ΔI 达最大(三种试剂于反应池中的混合时间不宜超过 2min)，记录化学发光动力学曲线($I\sim t$ 曲线)，以碘离子催化时的峰高与本底峰高的差值定量碘离子的浓度。本底试液为 2mL 99.5%丙酮、1mL 1.45mol/L H_2O_2、1mL 0.05mol/L ClO^- (pH＝13.0)，以 $\log(I_s\sim I_0)$为纵坐标，以碘离子浓度的对数 $\log C$ 为横坐标绘制工作曲线，其中 I_s 为测定发光强度信号值，I_0 为本底值。

在测定条件下，对于 1×10^{-8}g/mL I^- 的情况下，1 000 倍的 Ag^+, Ca^{2+}, Cd^{2-}；500 倍的 Mg^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cr^{2+}, Ba^{2+}；20 倍的 Mn^{2+}, Fe^{3+}；10 000 倍的 SO_4^{2-}, ClO_3^-, NO_3^-；5 000 倍的 F^-, Br^-, $C_2O_4^{2-}$；1 000 倍的 Cl^- 不干扰测定。唯 Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} 有干扰，但在 0.005mol/L EDTA 存在时，20 倍的 Co^{2+}，100 倍的 Ni^{2+} 和 500 倍的 Cu^{2+} 没有影响。

晏同清、宋功武研究了用动力学荧光光度法测定痕量碘[88]。Ce(Ⅳ)与 As(Ⅲ)是一个慢反应，而加入碘后就是一个快反应，使 Ce(Ⅳ)迅速还原为 Ce(Ⅲ)。在酸性溶液中，Ce(Ⅲ)有较强的荧光，而 Ce(Ⅳ)无此性质，并且碘的量与还原的 Ce(Ⅲ)的荧光强度有一定关系。最大的激发光波长 258nm，最大发射光波长 354nm，碘离子的浓度在 0.1～0.5μg/mL 范围内有良好的线性关系，对 0.3μg/mL 碘 11 次测定结果相对标准偏差小于 3.5%，灵敏度可达 0.042μg/mL，一般常见离子在毫克级对测定无干扰，稀土离子在微克级也不干扰测定。主要干扰是具有氧化性或还原性的离子如 Fe^{2+}, Fe^{3+} 以及一些有机酸，但这些都是直接还原氧化 Ce^{4+} 和 Ce^{3+}，对碘的催化反应

无影响。

郭忠先、张淑云用催化动力学光度法测定了微量碘[89,90]。基于微量碘离子对高碘酸钠氧化甲基紫反应的催化作用建立了测碘的方法，检出限 0.22μg/mL，线性范围 0.30～1.4μg/mL，包括其它卤素在内的大多数阴离子、阳离子不干扰测定，用于食盐中微量碘的测定有满意的结果。

王鹏、史书杰基于 I_2 与淀粉的显色反应，用流动注射光度法测定了生物样品中的微量碘[91,92]。采用流动注射分析技术，在室温下碘离子形态转化，过量氧化剂的消除以及碘的显色等步骤均可在线顺序完成，方法的测定频率为 80 样/h；线性范围 0～1.0mg/L。

(二)流动注射-在线氧化-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定碘[93,94]

把流动注射与在线生成挥发性碘技术结合起来，使碘离子在线生成挥发性碘，不仅可以提高测定的灵敏度，而且通过流动注射的间歇进样，可以减少氯化钠对测定的干扰，碘离子检出限达0.04mg/L。

取加碘食盐 1.000 0g，加水 30mL 使其溶解，转移到 50mL 容量瓶中，用去离子水稀释至刻度，上机测定。实验中采用 HNO_3 为氧化剂，HNO_3 浓度以 6mol/L 为宜，进样体积为 300μL，进样时间与之相应。

实验设备流程图如图 6-6 所示。

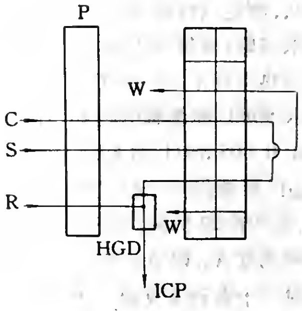


图 6-6 分析系统流路

P—蠕动泵；C—载流；S—试样溶液；R—硝酸；HGD—氢化物发生器；W—废液；

主要设备有 LZ-100 八道蠕动泵、LZ-1020 多功能采样阀、PLASMA 300 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪、真空单色器、氢化物发生器、等离子体发生器(频率 27.12MHz，功率 1.2kW)及直角气动雾化器。实验条件为：冷却气流量 13L/min，载气流量 0.4L/min，积分时间 1s，观测高度 1.4mm，样品提升量 1.60mL/min，硝酸提升量 1.6mL/min，载流(去离子水)1.6mL/min，波长 178.28nm，采样时间 20s，注入时间 30s。

100mg/L 的 Al，Ba，Bi，Ca，Cd，Co，Cr，Cu，Fe，In，K，Mg，Mn，Mo，Ni，Pb，Pd 和 Zn 等 18 种离子对碘的测定无干扰，另外，浓度高达 20 000mg/L 的 NaCl 对测碘未产生明显干扰。

廖振环、江万松等利用 ICP-AES 间接法连续测定混合物中的碘离子和氯离子[95]，在 Cl^- 和 I^- 的混合物中，加入过量 Ag^+ 使 Cl^- 和 I^- 分别以 AgCl 和 AgI 沉淀后，用 ICP-AES 测定剩余的 Ag^+，然后用 $NH_3\cdot H_2O$ 溶解 AgCl 沉淀，测定溶解液中的 Ag^+，间接得到 Cl^- 的含量，以差减法求得 I^- 量，当 I^- 为 10mg/L 时 RSD 为 2.5%($n=11$)，回收率为 98.1%～100.4%(I^-)。

张金生、李丽华等利用超声雾化和气体发生进样微波诱导等离子体原子光谱法测定水中痕量碘[96]。当水溶液样品经过超声雾化和去溶后引入微波诱导等离子体时，用 Ar 和 He 为工作气体，KIO_3 为标准溶液，测得检出限分别为 0.12μg/mL 和 0.06μg/mL，在用气体发生引入样品时，Ar 为工作气体，KI 为标准溶液，测定的检出限为 0.064μg/mL。

(三)离子选择电极法测定饲料中痕量碘[97]

用 303 型碘电极为指示电极、双液接饱和甘汞电极作参比电极，以 Na_2AsO_3 作 I_2，IO_3^- 的还原剂，H_2CO_3-$NaHCO_3$ 溶液为总离子强度缓冲剂，在 PXJ-1B 型数字离子计上测定，采用格式作图法计算结果，方法检出限为 3.98μg/LI^-，标准偏差为 0.114 5mg/kg，相对标准偏差为 10.13%，平均回收率 95.4%。

准确称取饲料样品 0.3g 于镍坩埚中，加入 KOH 溶液(30%)和 KNO_3 溶液(10%)各 2mL，与样品混匀，在电热板上蒸干，盖以 $NaHCO_3$ 粉末 1g，于 600℃ 电炉中灰化 30min，冷却后用热水浸提，过滤于 50mL 量瓶中，在量瓶中加一滴 0.2% 溴甲酚绿指示剂，用磷酸(1+1)中和至黄绿色，加 5mL 离子强度缓冲液(TISAB：准确称取 1g 分析纯 As_2O_3，用 6mol/L NaOH 使之溶解，并用磷酸(1+1)中和至 pH3～4，加 100g $NaHCO_3$，加水至 1L 作为储备液，取 10mL 溶液，加入 90mL 10% $NaHCO_3$，摇匀，作应用液)，加水至刻度。取上述溶液于 50mL 烧杯中，分 4 次加入 0.5mL 碘标准溶液(10^3μg/L)，在电磁搅拌下，用碘电极准确读取各次平衡电位数，由格式直角坐标作图法计算结果。根据 Nernst 方程得 $(V_x+V_s)\cdot 10^{E/S}=(C_xV_x+C_sV_s)\cdot 10^{E_0/S}$，对于已知增量法，$(V_x+V_s)\cdot 10^{E/S}$ 对 V_s 作图可得一直线，外推此直线在 V_s 轴上得交点 V_a，此时 $C_xV_x=-C_sV_a$，故 $C_x=-C_sV_a/V_x$，对于阴离子电极，E 的符号为负。当试剂空白液中含有待检离子或干扰离子时，V_0 都偏离零点，则试样中待测离子浓度 $C_x=$

$-C_s(V_a-V_0)/V_x$。式中，C_x 为待测离子浓度(μg/L)，V_x 为取样体积(50mL)，C_s 为添加液浓度(1 10^3μg/L)，V_s 为添加液体积，V_a 为作图所得直线在横轴上的交点(mL)，V_0 为空白液作图所得直线在横轴上的交点(mL)。

第六节 痕量锡的测定

一、引 言

锡的原子序数为 50，其外层电子结构为 $5s^2$、$5p^2$，锡的外层 4 个价电子常以 sp^3 杂化轨道成键，锡与同族的碳有强烈形成共给键的倾向，因此在器官之中不仅有无机锡化合物形式，还有共价的有机锡化合物形式存在。许多科学家对正常人体组织及器官中的锡进行了测定，含量列于表 6-6-1 中。

表 6-6-1 人体组织中的含锡量(μg/g 湿)

器官名称	锡 量	器官名称	锡 量	器官名称	锡 量	器官名称	锡 量
脑	0~5.9	牙(珐琅)	120	小肠	25	大肠	1.10
	0~105(灰)	牙质	93	结肠	25	脊液	痕量
肾	0.2~20	胃膜	3.5~20	血	0~4.7	胰	0~1.75
	5~70(灰)		0~70(灰)	膀胱	2.34~10		10~105(灰)
心	0~22	肝	0.4~60	胆囊	0~2.60	肾上腺	2.5~3.6
	10~130(灰)	脾	1.7~20	肌肉	0.07~11	隔膜	1.76
肺	0.8~55		10~50(灰)	肋骨	4.1	食管	4.55
	15~420(灰)	皮	2.9~15	大腿骨	0~8		20(灰)
卵巢	0.3~5.4	直肠	1.5~4.2	喉部	5.3	甲状腺	2.3~3.2
睾丸	0~3.3	结肠	2.2~6.8	网膜	1.2~1.25		5~15(灰)
子宫	6.08	主动脉	0~3.7	胸腺	12.8	人奶	<0.003(干)
指甲	1.4~4.3(干)	汗	2.2(mg/d)	淋巴结	9.8(干)	舌头	0.4(干)
发(女)	0.54	发(男)	1.17~12.0	头皮	1.1	阴毛	0.7

分析锡的方法有多种，如表 6-6-2 所示。但所有锡化合物均易挥发，给准确测定带来困难，在消化和预浓集样品时要特别注意。

表 6-6-2 某些分析方法测锡的下限

分析技术	下 限	备 注
邻苯二酚紫光度法	10μg/g	除水体系外，有许多干扰
苯基荧光酮光度法	10μg/g	同 上
三羟基黄酮荧光法	0.007μg	Al、Mo 干扰
中子活化法	0.1μg/g	
石墨炉原子吸收法	<0.3ng/mL	
火花质谱法	4ng/g	软组织
微分脉冲阳极溶出伏安法	2ng/mL	水溶液
交流极谱	2ng/mL	血、牛奶
电感耦合高频等离子体原子发射光谱	3ng/mL	水溶液
火焰原子吸收法	0.1~1μg/g	
氢化法	0.1~1ng/g	
气相色谱法	10~50ng/mL	

二、人发中锡的测定

(一)连续氢化法电感耦合等离子体发射光谱法测定人发中锡、硒、砷、锑[98]

称取国家标准物质人发(GBW09101)0.25g,加 5mL HNO_3、1mL $HClO_4$,放置 4h,缓缓加热分解,当液体呈白色时,升温加热到 $HClO_4$ 冒白烟和只剩下几滴溶液,加入 10mL HCl 微沸 1min,冷却后定容 25mL。用双层蠕动泵,不同口径的进样管将酸化试液和 $NaBH_4$ 溶液(含 0.5gVc、0.6g 硫脲、1g $NaBH_4$ 溶于 100mL 1% NaOH 中)分别以 2.1mL/min 和 1.5mL/min 的流速提升入混合头,生成的氢化物经气液分离器后由氩气载入 ICP-AES 测定。

仪器采用 BAIRD PS-4 真空型 30 + 1 道 ICP-AES,功率为 1.35kW,反射功率＜5W,载气 0.8L/min,冷却气 11L/min,等离子体气 1L/min,光室气 0.25L min,观察高度为 16cm 以及连续氢化物发生装置(双层蠕动泵,三通混合头,反应管道,气液分离器)。

(二)示波极谱法测定人发中痕量锡[99]

在 H_2SO_4-$HClO_4$-NaBr-$(NH_4)_2VO_3$ 的体系中,Sn(Ⅳ)在 −0.60V 左右(vs. SCE)产生一个非常灵敏的极谱催化波,Sn(Ⅳ)浓度在 0.8～160ng/mL 之间与峰电流成线性关系,检出限为 0.26ng/mL。

准确称取发样 0.300 0g(已洗净,烘干于 50mL 烧杯中,加入硝酸 + 高氯溴混酸 10mL,盖上表面皿,低温加热至冒白烟,取下表面皿,蒸至湿盐状,加入 1mL 1∶10 硫酸、5mL 水,温热溶解盐类,将清液和空白液转入 25mL 容量瓶中,并用少量水洗烧杯数次,洗涤液一并转入相应容量瓶,加入 0.25mL 10mol/L H_2SO_4、3.5mL $HClO_4$、3.0mL 60% 溴化钠、2.5mL 1.0mol/L V^{4+} 溶液(用$(NH_4)_2VO_3$ 配制),加每种试剂后均需摇匀,用水稀释至刻度,摇匀,20min 后在 JP-2 型示波极谱仪上测定在 −0.60V 左右的峰电流。在上述条件下,放置 24h 峰电流保持不变。

Sn(Ⅳ)浓度在 0.8～160ng/mL 范围内与峰高呈线性关系,γ = 0.999 7,方法的标准偏差为 0.002 76,相对标准偏差为 0.858%(n = 9),回收率 102%。

在选定体系条件下,大量的 K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, NH_4^+, Al^{3+}, Cl^-, Br^-, SO_4^{2-}, ClO_4^-, NO_3^-, SO_3^{2-}, ClO_2^-, F^-, PO_4^{3-} 存在下不干扰测定;400 倍于被测离子不干扰测定的有 Sr^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Pb^{2+};200 倍于被测离子不干扰测定的有 Cu^{2+}, Be^{2+}, Sb^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Nb^{5+}, Mo^{6+};100 倍于被测离子不干扰测定的有 Pd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zr^{4+}, As^{3+}, As^{5+}, Cr^{6+};20 倍以上于被测离子不干扰测定的有 In^{3+}, Cd^{2+}, Ag^+, Au^+, Au^{3+}, Pt^{4+}, Th^{3+}, Ga^{3+}, Ge^{4+}, UO_2^{2+}, W^{4+}。

三、体液中锡的测定

(一)石墨炉原子吸收光谱法测定血中锡[100]

混合基体改进剂(120μg/mL Ni, 0.1% H_3PO_4 和 10% 抗坏血酸)用于测定,提高了检测灵敏度,检出限为 2.5ng/mL(样品含锡量 25pg)。

取 0.1mL 血样,加入 2mL HNO_3 和 0.1mL $HClO_4$,混匀,在 130℃ 下加热 1～2h,在 200℃ 下加热 1h(湿法消化),消化后的血样用 990μL HCl 溶解,并加入 10μL 1.2% $Ni(NO_3)_2$ 的 10% H_3PO_4 溶液。将样品混合物利用自动进样器注入 AAS 石墨炉中,并立即通过改装的自动进样器加入 10μL 10% 抗坏血酸溶液,然后开始 AAS 的程序操作。

采用配有 SSC-200 型自动进样器的日立 Z-8100 型塞曼原子吸收光谱仪测定,操作条件列于表 6-6-3 中。

表 6-6-3 仪器操作条件

原子吸收光谱条件		石墨炉操作条件		升温程序		
光源	空心阴极灯	原子化器	未处理的石墨管	程序	温度(℃)	时间(s)
灯电流	12.5mA			干燥	80～120	30
分析波长	286.3nm	净化气	氩气,200mL/min	净化	800	30
背景校正	偏振塞曼		10mL/min 用于原子化	原子化	2 800	5
狭缝宽度	1.3nm					
方式	吸光度	进样量	10μL	清除	2 900	4

(二)石墨炉原子吸收法直接测定血液中锡[101]

用 KNO_3 作基体改进剂，光控温度石墨炉原子吸收光谱法直接测定人体血液中痕量锡，用标准加入法测定，相对标准偏差小于6.0%，回收率在95.8%～101%。

取静脉血0.5mL，注入预先加有肝素20μL并干燥过的塑料采血管中，充分摇匀，分取0.1mL放入塑料管中，加入0.9mL混合试剂(2g/L OP和50g/L KNO_3 溶液，按1∶1混合)，摇匀，本方法采用血液基体标准加入法测定锡，吸取1.2mL混合试剂加入一干燥的塑料管中，然后加入上述原血样0.3mL，摇匀后分取6份，每份为0.2mL，分别加锡中间标准系列各0.2mL(锡中间标准系列溶液，0.0，5.0，10.0，20.0，30.0ng/mL锡，均含2g/L OP和50g/L KNO_3 溶液)，摇匀后，在石墨炉原子吸收分光光度计上测定。

使用的仪器为日立Z-7000型偏振塞曼原子吸收分光光度计，锡空心阴极灯，热解涂层石墨管。日立180-0341光学温度控制装置，波长224.6nm，光谱带宽1.3nm，灯电流10mA，载气为氩气200mL/min，原子化时间30mL/min，进样体积20μL，塞曼效应扣背景，测量方式为标准加入法，浓度直读，计算方式峰面积积分和峰高同时进行，石墨炉升温程序：在40～80℃干燥20s，在80～120℃干燥15s，在300～500℃灰化15s，在500～1 100℃灰化15s，在30℃保持1s；在2 800℃原子化5s；2 900℃净化3s。

血液中主要元素K，Na(2 000μg/mL)，Fe(500μg/mL)，Ca(70μg/mL)，Si(8.0μg/mL)和Mg(40μg/mL)不干扰锡的测定。

应用本法对大厂矿务局109例儿童(年龄3.8±2.9岁)血液中Sn进行了测定，含量范围在13.48～259.95ng/mL之间，平均值为(67.05±31.87)ng/mL。

(三)钨盐涂敷层-塞曼无火焰原子吸收法测定肿瘤患者血清中锡[102]

用钨盐涂敷石墨管，可提高测定血清中锡的灵敏度，选用氨和钼酸盐混合基体改进剂，消除基体干扰。特征浓度 2.73×10^{-3}μg/mL/1%，加标回收率95.75%～106.16%，RSD 2.63%～7.34%。

取肿瘤患者空腹晨静脉血4～5mL于试管中，静置后经高速离心分离出血清，取上层清亮液体2mL(严禁溶血)于50mL烧杯中，加2mL硝酸(1+1)，加盖加热片刻，加1mL H_2O_2，加热到近干(严禁全干)。取下以水吹洗表皿和烧杯，加热、冷却后，定容50mL，摇匀。采用锡标准加入法测定，系列溶液为：5mL样液+0.8mL氨水(1+1)+0.4mL 5%钼盐溶液(5%钼酸铵)；5mL样液+0.2mL锡标液(1μg/mL)+0.8mL氨水(1+1)+0.4mL 5%钼盐溶液；5mL样液+0.4mL锡标准液(1μg/mL)+0.8mL氨水(1+1)+0.4mL 5%钼盐溶液；5mL样液+0.8mL锡标准液(1μg/mL)+0.8mL氨水(1+1)+0.4mL 5%钼盐溶液。控制体积10mL，标准曲线相关系数 $\gamma=0.998\ 5$。

采用日立180-80型原子吸收分光光度计进行测定，波长224.6nm；灯电流10mA；狭缝0.4nm；载气为氩气200mL/min；进样量10μL；测量方式为标准加入法，浓度直读，计算方式为峰高；石墨炉升温程序为干燥温度30～79℃干燥时间为10s；在80～145℃干燥20s；灰化温度800℃，灰化时间20s；在2 600℃原子化5s；在2 800℃清除3s；原子化时停气。

在50ng/mL锡标准液中加入杂质(以微克计)K^+，Na^+(1 000)；Ca^{2+}，Mg^{2+}(300)；Fe^{3+}，Cu^{2+}，Zn^{2+}，Pb^{2+}，Mn^{2+}，Cd^{3+}(100)；Al^{3+}(50)；Cl^-，SO_4^{2-}(1.5%)；NO_3^-(3%)；ClO_4^-(1%)对测定无影响。

(四)氢化物发生和冷蒸汽原子吸收光谱法测定尿中锡、汞等元素[103,104]

在线微波样品预处理用于氢化物发生(HG)和冷蒸汽(CV)原子吸收光谱(AAS)法测定，各种氧化混合物的测定以及基于溴化作用(溴酸盐-溴化物-酸)和过氧硫化物(过硫酸盐-酸-络合剂)更适合于CVAAS和HGAAS，检出限锡为0.1μg/L，汞为0.01μg/L(汞齐)和0.2μg/L(无汞齐)，砷为0.5μg/L，铁为0.07μg/L。

两种氧化混合试剂都适合锡的测定，一种是溴化试剂为2.7mmol/L $KBrO_3$，13.3mmol/L KBr及10mmol/L HCl-1%酒石酸组成，另一种是过氧二硫酸盐试剂为1% $K_2S_2O_8$ 及50mmol/L $H_2SO_4^-$ 1%酒石酸组成。后者对1+1或1+2稀释尿样中有机物的分解更有效，主要是泡沫少、峰的噪声小，使信号的峰形变好。当用溴化试剂时，可在 $NaBH_4$ 还原剂中加大消泡剂的浓度至0.08%，可以解决过量的泡沫产生。随着锡烷 SnH_4 的产生出现的一个严重问题就是pH对锡信号的影响，当有1%酒石酸存在时，pH可以得到很好的控制，它的缓冲作用有利于pH的调节，同时也能防止Sn(Ⅳ)化合物的水解，改善氢化物发生的动力学，对峰高灵敏度有明显的增强作用，同时也有利于样品溶液的稳定贮存。

测尿中锡时，由于消解混合物和标样溶液的 pH 对信号的影响不一致而增加了一些复杂性。对于标准溶液来说，测锡的最佳 pH 是 2.0，而对于尿样来说是 1.6，在同样的实验条件下，16 个尿样的 pH 值不同，在 1.53～1.78 之间。另外，不同的尿样产生泡沫的情况也不同，因此在测定尿中锡时，必须采用标准加入法进行校正。

PE 2100 型原子吸收光谱仪的分析参数列于表 6-6-4 中。

表 6-6-4　仪器参数

参　数	分析物质				
	Hg	Bi	Sn	Pb	As
波长(nm)	253.6	223.1	286.3	283.3	193.7
带通(nm)	2	2	2	0.7	0.7
灯电流(mA)	—	5	30	—	—
无极放电灯(h)	6	—	—	10	8
石英池温度(℃)	200	800	900	900	900
进样管 1mL					

(五)放射化学中子活化分析法测定血液中的锡[105]

利用长寿命的放射同位素^{113}Sn($T_{1/2}$ = 115.09 天)进行分析，^{113}Sn 衰变成最适合计数的核素^{113m}In($T_{1/2}$ = 1.656h，γ 射线 391.7keV)，除血样中含锡的水平特别低之外，也可利用放射同位素^{117m}Sn($T_{1/2}$ = 13.61 天，γ 射线 158.5keV)进行测定。样品需在中子流 $10^{14}n/cm^2\cdot s$ 条件下辐照，采用干法灰化，辐照后用溶剂萃取的方法进行锡的分离，利用高效 Ge 探测器测量。

将血样收集于非常清洁的高纯石英血液收集管中。收集管先用蒸馏水洗，在 30% 的双氧水中浸泡 2 天，用石英蒸馏器蒸出的水漂洗，在 1∶1(V∶V)的 65% HNO_3 和 96% H_2SO_4 混合溶液中煮沸 8h，用石英蒸馏水漂洗，在石英二次蒸馏水中煮沸 8h，再用石英二次蒸馏水漂洗，并冲洗 6～8h。收集管外径为 16.6mm，壁厚 1.1～1.5mm，体积 20～22mL。用 Teflon 塞子密封好，用清洁、气密的塑料盒子将血样从医院转送到实验室，在清洁室内进行离心，将血清倾注到清洁、低密度的聚乙烯容器中，冷冻干燥。取 150～200mg 的干血样于洁净、高纯的辐照安瓶中，瓶的外径 8～9mm，壁厚 1.0～1.2mm，长约 45mm，在马福炉中进行干法灰化约 24h，升温顺序为 100℃，200℃，325℃ 和 450℃。灰化后的安瓶熔融密封，在 BR_2 反应堆中进行，辐照中子流为～$10^{14}n/cm^2\cdot s$，辐照时间为 10～14 天。辐照结束后的 7～12 周开始放射化学处理，首先将安瓶外部的污染尽量地除去，为此，用洗衣粉擦洗并用水冲洗几分钟，在 HF(至少 40%)∶HNO_3(14mol/L) = 2∶1 的混合酸中在室温浸渍约 5min，再一次除去一些剩余污染物。然后安瓶浸在液氮中，用钻石锯切开安瓶，若不能将样品定量转移时，可把全部样品放入 100mL 烧杯中，加入 1mg 锡(如 $SnCl_2\cdot 2H_2O$ 溶于 10mol/L H_2SO_4)作为载体，用 20mL 混合酸〔HNO_3(至少 65%)∶$HClO_4$(70%)∶H_2SO_4(95%～97%) = 3∶1∶1($V/V/V$)〕稀释，放在带有电磁搅拌的电热器上逐渐加热，直至只剩 4mL H_2SO_4 残留物。冷却后，硫酸介质中的湿灰化物用 12mL 蒸馏水定量转移到分液漏斗中，往分液漏斗加入 4mL 5mol/L NH_4I，用蒸馏水调整到 20mL，使 H_2SO_4 的摩尔数是 3.6(20mL 总体积中含有 4mL H_2SO_4)，采取溶剂萃取法分离锡，加 20mL 甲苯萃取剂，萃取 5min。为了减少杂质(主要是^{46}Sc，^{51}Cr，^{59}Fe，^{60}Co，^{65}Zn，^{75}Se，^{85}Sr，^{81}Rb，^{134}Cs 和^{141}Ce 以及血样中的^{59}Fe，^{65}Zn，特别是^{75}Se)，用 10mL 3.6mol/L H_2SO_4/1mol/L NH_4I 溶液在 2min 之内洗涤两次有机相，最后用 10mL 5.7mol/L HCl/0.5mol/L KI 溶液将有机相中的锡抽提出来，重复一次，两次抽提时间均为 2min，收集在计数管中，放射性测量最早是在放射化学分离之后 20 或 24h 开始，以使^{113}Sn 和它的子产物^{113m}In 之间建立起平衡。

锡(标准)在加热情况下溶解在 2 或 3mL 的浓 H_2SO_4(97%)中，并用 10mol/L H_2SO_4 稀释(5×10^3 倍)，计数(1mL 稀释的溶液)也是在 5.7mol/L HCl/0.5mol/L KI 溶液(19mL)中进行。空白值由辐照和处理清洁空的石英安瓶获得，γ 谱由 93.7cm^3 高效 Ge 探测器记录下来(能量分辨率 1.9keV，探测效率 25%)。探测器与 4096 通道分析器(MCA 40)相连，计数时间为 48h，数据由 Vex 11/780 计算机处理。所有统计计算都是按标准程序进行，用此方法对人血中锡进行了测定，测定值为 0.502±0.096ng/mL(平均±标准差)和范围值为 0.400～0.636ng/mL。

四、脏器和软组织中锡的测定

(一)钨涂层石墨管电热原子吸收光谱法测定锡[106,114]

钨涂层石墨管是通过向石墨管中注入钨酸钠溶液(0.01mol/L),并按类似测锡时原子化升温程序加热处理而制备的,用这种钨涂层石墨管测定了海鱼组织中的锡,给出了最强和最稳定的信号。

取约250mg的鱼组织,放入容积为7mL的全氟烷盛样小皿内,加3mL硝酸之后,将该盛样皿放在容积为23mL的聚四氟乙烯(PTFE)容器中,加上Telflon螺帽盖,将PTFE容器插入不锈钢夹套,在90℃加热4h,然后在130℃的炉中加热10～14h,以对样品进行消化。冷却后,加入锡的标准溶液,并用0.05mol/mL的盐酸稀释到50mL,用标准加入法和峰高法测定样品中的锡含量。

钨涂层石墨管增强了锡原子化效率,在注射锡溶液之前,热解(PG)管或非热解(NPG)管简单地用0.01mol/mL钨酸钠溶液处理,方法是向管中注入100μL钨酸钠溶液,然后按仪器升温程序加热,当钨酸盐的浓度为0.01mol/mL时,上述操作需重复5次,以使涂钨表面有稳定的信号和寿命。管子的类型与灵敏度的关系列于表6-6-5中。

表6-6-5 测锡灵敏度与管型

测定方法	管型	0.05mol/mL HCl中Sn		鱼组织中Sn	
		吸光度(ng^{-1})	比值	吸光度(ng^{-1})	比值
峰高	PG	0.092	1.0	0.029	1.0
	NPG	0.206	2.2	0.052	1.8
	平台	0.278	3.0	0.055	1.9
	W-PG	0.532	5.8	0.078	2.7
	W-NPG	0.361	3.9	0.250	8.7
峰面积	PG	0.035	1.0	0.010	1.0
	NPG	0.150	4.3	0.057	5.7
	平台	0.130	3.7	0.024	2.4
	W-PG	0.192	5.5	0.058	5.8
	W-NPG	0.178	5.1	0.159	15.9

从表6-6-5中可看出,用涂钨层的非热解石墨管测量组织中的锡时,得到最大和最稳定的吸收信号。

所用原子吸收光谱仪为Perkin-Elmer 5000型,操作条件列于表6-6-6中。

表6-6-6 仪器操作参数

参数	步骤			
	干燥	灰化	原子化	清除
温度(℃)	150	可变	2 700	2 700
升温时间(s)	15	20	0	1
保持时间(s)	10	10	3	1
载气流速(mL/min)	300	300	0	300

(二)气态氢化物发生-电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定鼠肝、脑、肾组织中锡[107]

由硼氢化钠和三氯乙酸溶液还原的锡氢化物,经过改进的气/液分离器后,引入电感耦合等离子体,发射强度在波长189.989nm处进行测量,对于10ng/mL锡的标准溶液,测定的相对标准偏差为1.2%,检出限为30pg/mL。

取大约 20g 新鲜老鼠肝脏(脑、肾组织等),在玻璃匀浆器中匀浆,然后分取 1.8g 的匀浆物放入一组凯氏烧瓶中(烧瓶和匀浆器在使用前要先用稀硝酸洗涤,再用水冲净)。为了计算锡的回收情况,将 100 和 500ng 锡的标准样品加到烧瓶中,1 000ng 锡标样加到另外烧瓶中,再将 20mL 60% 硝酸和 1mL 60% 高氯酸加到这些烧瓶中,样品在气体炉上加热,至出现白烟,不断的加热、加水至溶液变为清亮、无色。溶液的体积用水调至 20mL。进一步的处理取决于样品的浓度,例如一份溶液用适量的三氯乙酸(TCA)处理并用水稀释,使最终的 TAC 浓度为 0.2%(*W*/*V*),为了消除干扰,采用标准加入法进行锡的测定。锡回收率测定的结果列于表 6-6-7 中。

表 6-6-7 测锡回收率

样　品	加入量 (ng)	回收量 (ng)	回收率 (%)
无锡标准液	1 000	908, 1055, 982, 966, 1055	99 ± 6
鼠肝(1.8g)	100	98, 91, 73	87 ± 13
鼠肝(1.8g)	500	480, 510	99 ± 4

样品中各种共存元素的干扰程度不同,Ni(Ⅱ)和 Se(Ⅳ)影响严重,但这两种元素在生物样品中含量很少,Fe 在生物样品中含量很高而锡含量又很低,往往少于 1μg/g,即使稀释灰化后的样品也不能完全消除这种干扰,因此,在生物样品分析中必须采用标准加入法。当测定锡含量为 5ng/mL 的 0.2%(*W*/*V*)TCA 溶液时,各种元素的干扰列于表 6-6-8 中。

实验所用连续流动氢化物发生-等离子体-原子发射光谱测定锡的流程图如图 6-7 所示。

表 6-6-8 共存元素的干扰

共存元素	浓度 (μg/mL)	回收率 (%)
Cu(Ⅱ)	10	-90
	1	-71
	0.1	0
Zn(Ⅱ)	10	+2
	1	+1
	0.1	0
Fe(Ⅱ)	10	-2
	2	+5
	0.1	+1
Fe(Ⅲ)	100	-17
	1	-13
	0.1	+1
Ni(Ⅱ)	0.2	-28
	0.05	-11
	0.01	0
Se(Ⅳ)	1	-82
	0.1	-40
	0.01	0

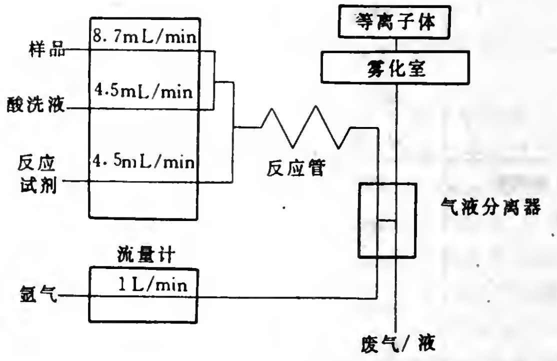


图 6-7 GHG-ICP-AES 测 Sn 流程图

有关 ICP-AES 的操作条件列于表 6-6-9 中。

表 6-6-9 ICP-AES 操作条件

入射能量	1.2kW
观测高度	15mm
波长	189.989nm
积分时间	5s
冷却气体流速	15L/min
辅助气体流速	1.2L/min
载气流速	1.0L/min

(三)吸附伏安法测定痕量锡[108]

在 0.2mol/L 硫酸条件下,锡-苯芴酮-溴代十六烷基三甲基铵体系中,络合物在 -0.56V 呈现一灵敏络合物吸附波,检出限为 2.0×10^{-10}mol/L,线性范围为 $1.0\times10^{-9}\sim1.0\times10^{-7}$mol/L。

称取 0.100 0g 烘干的罐头鱼(肉)放入 100mL 高型烧杯中,加入 3.0mL 混合酸(硫酸:高氯酸为 3:4)及 200μL 5% 钼酸铵溶液,在电热板上于 150~200℃ 加热,蒸至近干,白色结晶析出,冷却,加少许水溶解,定容至 10mL,取一定量溶液于电解池中,加入 1.2mL 5.0mol/L 硫酸溶液、0.15mL 1.0×10^{-3}mol/L 苯芴酮溶液与 0.3mL 1×10^{-4}mol/L 溴代十六烷基三甲基铵(CTAB)溶液相混合,加入锡标准溶液(1mg/mL),稀释至 30mL,通入氮气除氧 5min,在

$-0.20V$搅拌富集 60s，静止 10s，以 100mV/s 的速度扫描至 $-0.80V$，记录一次导数伏安图，用标准加入法计算样品中的锡含量。

本方法是在强酸条件下进行，但酸性过强或过弱会使峰电流降低，酸度为 0.15～0.30mol/L 硫酸溶液时，峰电流最高而稳定。

当锡的浓度为 5.0×10^{-8}mol/L 时，Zn^{2+}，Mn^{2+}，Mg^{2+}，Co^{2+}，Ni^{2+}，Fe^{3+}，Mo^{6+} 对测定没有干扰；500 倍的 Pb^{2+}，Al^{3+}，Cd^{2+}；100 倍的 Cu^{2+}，V^{4+} 不干扰。ClO_4^-，NO_3^- 不干扰测定。

(四)示波极谱法测定胃组织中痕量锡[99]

准确称取新鲜切除的胃组织 0.500 0g 于 50mL 烧杯中，加入 10mL 硝酸 + 高氯酸混酸(4 + 1)，盖上表面皿，低温加热至冒白烟，取下表面皿，蒸至湿盐状，加入 1mL 1∶10 硫酸和 5mL 水，温热溶解盐类，将清液和空白液转入 25mL 容量瓶中，并用少量水洗烧杯数次，洗涤液一并转入相应容量瓶，余下步骤以及详细测定条件请参见第六节二(一)。

五、其它样品中锡的测定

(一)5-溴水杨基荧光酮-溴化十六烷基三甲铵吸光光度法测定微量锡[109]

在表面活性剂溴化十六烷基三甲铵(CTMAB)存在下，锡与 5-溴水杨基荧光酮形成配合物，其显色反应可用于锡的测定，配合物的表观摩尔吸光系数为 1.87×10^5，线性范围为 Sn 0～12μg/25mL。

准确称取罐头午餐肉样品 5g 于 250mL 凯氏烧瓶中，用硝酸和浓硫酸消化样品，冷却后用水定容为 50mL(保持硫酸浓度约为 1mol/L)，移取消化液适量(视含锡量而定)于 25mL 比色管中，加 1mL 5% 抗坏血酸，再依次加入 3mL 3mol/L H_2SO_4，2mL 1×10^{-3}mol/L CTMAB 溶液，1mL 1×10^{-3}mol/L 5-BrSAF(5-溴水杨基荧光酮)，用水稀释到刻度，摇匀。放置 20min，或在 60℃ 水浴中加热片刻，用 1cm 比色皿，以试剂空白为参比，利用 721 型分光光度计在 535nm 波长处测量吸光度。

对于 Sn 10μg/25mL，测定的相对误差小于 5% 时，共存离子的允许量(以毫克计)为：碱金属离子 NH_4^+(100)，Al^{3+}，Mn^{2+}，Mg^{2+}，Zn^{2+}，Cu^{2+}(10)，Ag^+，Cd^{2+}，Ni^{2+}，ΣRE(5)，Hg^{2+}，Co^{2+}，Ca^{2+}，Sr^{2+}，As^{5+}(1)，Pb^{2+}，Cr^{2+}(0.05)，Fe^{3+}(0.2)，Ba^{2+}(0.05)，Sb^{3+}(0.01)，NO_3^-(100)，Cl^-(10)，PO_4^{3-}(1)，抗坏血酸(100)，硫酸肼(150)，柠檬酸(350)，酒石酸(200)，加入 50mg 抗坏血酸可允许Fe^{2+}(10)，V^{5+}(0.5)及 Cr^{6+}(1)存在，加入 100mg 酒石酸可掩蔽 Bi^{3+}(0.01)和 Sb^{3+}(0.02)，加入 300mg 柠檬酸可掩蔽 Ti^{4+}(0.03)及 W^{6+}(0.02)，100mg 硫酸肼在酸度为 0.5mol/L 硫酸中煮沸 20min，可消除Mo^{6+}(0.02)的干扰。

姜雪英等利用苯芴酮分光光度法测定了水中锡[110]，相对标准偏差不超过 4%，回收率为 99.2%～100.6%，平均回收率为 100.1%，Fe，As，Pb，Sb，Ca 等离子均不干扰测定，方法是取 50mL 水样于 100mL 三角烧瓶中，加入 1.00mL 浓硫酸，置电炉上蒸发消化至硫酸冒白烟近干涸，冷却，用少量蒸馏水洗入比色管中，加入 0.5mL 100g/L 酒石酸，3 滴酚酞指示剂，用 1 + 1 氨水调至淡红色，加 3mL 1 + 9 硫酸，1mL 5g/L 明胶及 2.5mL 10g/L 抗坏血酸，加蒸馏水至 50mL 混匀。加入 2mL 0.3g/L 的苯芴酮溶液，混匀，放置 30min，在 721 型分光光度计上于 502nm 波长处，以溶剂空白调零，用 2cm 比色管进行测定，络合物的表观摩尔吸光系数为 1.5×10^5，锡含量在 0～20μg/50mL 时，显色络合物溶液的光吸收与浓度呈线性关系。

(二)氢化-ICP 光谱法测定痕量锡[111]

试样消解后，用纯化过的 NaOH 或 KOH 中和，然后酸化至 0.10～0.12mol/L 盐酸酸度，使之与 KBH_4(0.25mol/L)中的 KOH 浓度(0.1mol/L)相匹配，用连续氢化物发生-ICP 光谱法测定。

用湿法消解罐头食品试样，在烧杯中称取样品若干克，用玻璃棒捣碎，加入 5mL HNO_3，5mL HCl，1mL H_2SO_4，小火加热，必要时适量增放 HNO_3，至大部分样品被消解。继续加热至开始冒白烟，稍冷，若样品未充分消解，加入 2mL $HClO_4$，再加热至冒白烟，必要时重复操作至得到澄清透明的消解液，同时作平行空白试验。测定前，用 10% KOH 或 NaOH 中和至接近等当点，然后加入一定量盐酸，转入容量瓶中定容，所加盐酸的量使定容后酸度为 0.10～0.12mol/L。使之与 KBH_4 中 KOH 浓度相匹配(0.25mol/L KBH_4-0.10mol/L KOH)。

采用 JY38VHR ICP 光谱仪，工作气体为氩气，冷却气 15L/min，载气 1.0L/min，辅助气点火后切断。功率 1.0kW，观测高度为感应圈上 14mm，分析线为 Sn 283.99nm。

在上述工作条件下制作净信号 S 对浓度 C 的工作曲线，或 $\log S$-$\log C$ 工作曲线，前者用于分析较高含量的试

样,后者用于分析含量较低的试样。工作曲线浓度范围为 1.00μg/mL 至 1.00pg/mL,线性相关系数为 0.999。

还用本方法分析了人的血浆,测得锡的含量为每毫升血浆(2.3±0.1)ng。比利时根特大学分析化学实验室 Vanhoe 用 ICP 质谱(不用氢化法进样)分析同一样品的结果为 2.6ng。

(三)锡-茜素氨羧络合剂络合吸附波法测定微量锡[112,113]

在 pH 4.6 0.5mol/L HAc-NaAc 缓冲液中,Sn(Ⅳ)-茜素氨羧络合剂(ALC)配合物在 2.5 次微分极谱仪上产生一良好的吸附还原波,其峰电位为 −0.70V(vs. SCE),峰电流与锡浓度在 0.01～0.5μg/mL 范围内呈线性关系,检出限为 0.001μg/mL,回收率为 97.1%～99.2%。

准确称取捣碎匀浆的罐头内容物 10.00g,于 100mL 高型烧杯中,加入 5mL 浓 H_2SO_4 和 15mL 浓 HNO_3,盖上表面皿,放置 3～5h 后在电炉上加热至溶液呈透明无色或近无色,冷却,缓慢沿杯壁滴加 HCl(1+9),摇匀至无气泡产生,冷却后以水定容至 50mL。准确移取 2mL 溶液于 50mL 容量瓶中,加入 25mL 1.0mol/L 的乙酸-乙酸钠(HAc-NaAc1∶1)缓冲溶液,0.25mL 1.0×10^{-3}mol/L 茜素氨羧络合剂(ALC)和一定量 Sn(Ⅳ)标准溶液,以水定容后转入 50mL 电解池中,在 −0.2～−1.20V 电位区间作单扫描极谱图,记录 2.5 次微分波形,用标准加入法计算锡含量,测定所用仪器为 JP3-1 型示波极谱仪。

在 0.1μg/mL,Sn(Ⅳ)存在下,大量 Mn^{2+},Sr^{2+},Ca^{2+},Cu^{2+},Al^{3+},Mg^{2+},Cr^{3+},K^+,Na^+,NO_3^-,Cl^-,SO_4^{2-} 不干扰测定。100 倍的 Fe^{3+},Cd^{2+};60 倍的 Pb^{2+};20 倍的 Zn^{2+};10 倍的 Ni^{2+},Tl^+,V(Ⅴ),Co^{2+};1 倍的 In^{3+},Bi^{3+},Ca^{3+},Ti(Ⅳ),Sb(Ⅲ),Ge(Ⅳ)也不影响测定。

溶液的酸度对峰电流和峰电位都有较大的影响,控制 pH 4.6 为宜。温度对配合物波高有影响,8～20℃ 时,温度系数为 0;20～35℃ 时,温度系数为 +4% ℃;35～52℃ 时,温度系数为 −6.8% ℃,负的温度系数证明该极谱波具有吸附特性。

参 考 文 献

[1] 朱莲珍,(1994),人和动物的微量元素营养,青岛出版社,297.

[2] 王夔、徐辉碧、唐任寰,(1991),生命科学中的微量元素(上),中国计量出版社,54.

[3] 王光武、赵轶卓、王凡,(1996),微量元素与健康研究,**13**,(1),8

[4] 陈华东、丁克祥,(1996),微量元素与健康研究,**13**,(1),61.

[5] 王夔、徐辉碧、唐任寰,(1991),生命科学中的微量元素(下),中国计量出版社,54.

[6] 李富、冯杰,(1996),微量元素与健康研究,**13**(4),47.

[7] 杨春、杨金笛,(1995),微量元素与健康研究,**12**(2),59.

[8] Wang C Y, Zhou Y M, Yang W Z, (1995) *Microchem . J*. **51**, 376.

[9] Frant M S; Ross J W, (1968), *Anal . Chem* . **40**, 1169.

[10] Gitelman H J, Alderman R., (1990), *Analytical Biochemistry*, **186**, 141.

[11] Winter D, Prokop R A, Hagen D F, (1983), *Anal . chem* . **55**, 2232.

[12] Alary J, Bourbon P, Balsa C, (1983), *Analytica chimica Acta*, **148**, 311.

[13] Kimarua R W, Kariuki D N, Njenga L W, (1995), *Analyst*, **120**, 2245.

[14] Orion Research, Combination Electrodes Instruction Manual, (1991), Orion Research Inc., Boston, 4.

[15] Y Michigami, Y Kuroda, K Ueda, (1993), *Analytica Chimica*, **274**, 299.

[16] 朱岩、徐素君、徐行达,(1993),理化检验-化学分册,**29**(1),60.

[17] 刘五娇、周佳霞,(1993),分析化学,**21**(2),209.

[18] Y Michigami, Y Yamamoto and K Ueda, *Analyst*, (1989), 1201.

[19] Gaku yamamoto, Kazusada Yoshitake, Takahide Kimura, (1989), *Analytica Chimica Acta*, **222**, 121.

[20] 徐民良译,(1986), *Anal . Chim . Acta*, **189**, 329.

[21] Pothapragada Venkateswarlu, (1992), *Analytica Chimca Acta*, **262**, 33.

[22] M Gomez, I Rodriguez, C Camara, (1990), *Analyst*, **115**, 553.

[23] 杨宝贵、施荫玉,(1994),理化检测-化学分册,**30**,74.

[24] Rikio Ikenishi, Mamoru Kanai, Masato Ishide, (1990), *Anal, chem* ., **62**, 2636.

[25] 陆晓华、张开忠、李翱,(1991),分析试验室,**10**,18.

[26] 朱岩,(1990),分析实验室,**9**,64.

[27] 禹萍、孙晓光、张旸,(1996),微量元素与健康研究,**13**,60.
[28] 蔡乾涛、施文赵,(1988),分析试验室 **7**(9),26
[29] 闫永胜、洪军,于雅丽等,(1995),理化检测-化学分册,**31**(6),344.
[30] 顾钢、方万珥、孙林林,(1988),分析化学,**16**(6),559.
[31] 秦永惠、崔建升、宫晓平,(1986),理化检测-化学分册,**22**(7),228.
[32] 陈国树、王丽华、付洁,(1992),分析实验室,**11**(4),10.
[33] 宋子台、姚建龙,(1987),分析化学,**15**(1),40.
[34] 奚建华、王根莫、刘建国等,(1996),广东微量元素科学,**3**(2),38.
[35] 林义祥、张向友、王莉玲,(1993),理化检测-化学分册,**29**(3),135.
[36] 张良军,(1993),地质实验室,**9**(4),221.
[37] 韩娟、孔令星,(1989),北京医科大学学报,**21**(1),65.
[38] 朱祥平、蔡绍勤、王奎,(1993),分析实验室,**12**(4),32.
[39] 申敬贤,(1990),理化检测-化学分册,**26**(5),285.
[40] 李琳、张素纯,(1993)光谱学与光谱分析,**13**(5),103.
[41] Margaret P Rayman, Eadi, R Abou Shakra, Neil, I Ward, (1990), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **11**(1), 61.
[42] 蔡悦林、朱丽琴、林建甫,(1987),理化检测-化学分册,**23**(6),360.
[43] Garry, J. Handelman, (1989), *Anal. Chem*. 61, 2244.
[44] 李晓烟、程义勇、王冬兰,(1993)卫生检验文集,北京大学出版社,105.
[45] 陈则树、陈雁玲,(1990),光谱学与光谱分析,**10**(3),69.
[46] 邓衍生、彭茵,(1993),化学研究与应用,**5**(1),93.
[47] 张在整、付凤富、郑基甸等,(1995),理化检验-化学分册,**31**(2),99.
[48] 杨根元、徐德选、邢光伟等,(1993),光谱学与光谱分析,**13**(2),35.
[49] Iain Harrison, David, Littlejohn, Gordon, S Fell, (1996) *Analyst*, **121**(2), 189.
[50] 王光、孙健、张萍,(1995),光谱试验室,**12**(5),64.
[51] 区红、梁桦、龚惠玲等,(1995),分析试验室,**14**(5),66.
[52] 万婷、覃事栋、庄峙厦等,(1995),岩矿测试,**14**(1),55.
[53] 刘平生、沙因、董玉兰等,(1995),微量元素与健康研究,**12**(4),27.
[54] 沙因、刘生平、张润华等,(1986),核技术,3,35.
[55] Hillel, J Gitelman, Frances, R Alderman, (1990), *Jourtnal of Analytical Atomic Spectrometry*, **5**(12), 687.
[56] 林文业、何聿忠、罗建慧,(1994),光谱与光谱分析,**14**(3),93.
[57] Ibrahim H Fabal, Rasheed Ahmad, Gordon M Bell, (1993), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **8**(9), 911.
[58] 孙忠、张月芬、李治等,(1990),分析化学,**18**(1),84.
[59] 沙因、刘平生、刘国栋等,(1993),分析实验室,**12**(3),7.
[60] Emest S Gladney, (1989), *Anal. Chem*, **61**, 1834.
[61] Katarzyna Wrobel, Elisa Blanco Gonzalez, Kazimierz Wrobel et. al., (1995), *Analyst*. **120**(3), 809.
[62] Huang Zhouer, (1994), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **9** (1), 11.
[63] 陈永君、安庆骧,(1992),中国环境监测,**8**(5),7.
[64] 张明浩、张金茹、徐同刚,(1995),分析化学,**23**(6),699.
[65] 王建华、何荣恒、王泾国,(1992),分析实验室,**11**(2),43.
[66] 林文业、何聿忠、罗建慧等,(1992),理化检验(化学分册),**28**(3),179~181.
[67] 任玉林、郑衍生、李超生,(1990),分析化学,**18**(8),741.
[68] 刘毅生、卢先勇、林秀华,(1992),分析化学,**20**(3),322.
[69] 李建平、赖慧泽,(1995),桂林工学院学报,**15**(3),276.
[70] 朱化雨、张援,(1994),理化检验-化学分册,**30**(5),295.
[71] 沙因、刘平生、刘国栋等,(1986),分析实验室,(11):49
[72] 方容、余小林、钟展环,(1994),色谱,**12**(2),150
[73] 朱岩、徐素君,(1989),色谱,7(6),382.
[74] Pierre Allain, Yves Mauras, Christophe Douge, (1990), *Analyst*, **115**(6), 813.
[75] Dermelj M, Slezkovec Z, Byrne A R, (1992), *Analyst*, **117**(3), 443.

[76] 符展明、王庭玉、王世绪等,(1996),分析试验室,**15**(4),65.
[77] 焦海一、戴一鸣,(1991),色谱,**9**(6),387.
[78] Ho-Sang Shin, Yun-suk Oh-Shin, Jun-Hwan Kim, et. al., (1996), *Journal of Chromatography*, 732, 327.
[79] 于梅、王玉恒,(1996),分析化学,**24**(2)、198.
[80] Patrick Mura, Yves papet, Annie Sanchez, et. al. (1995), *Journal of Chromatography*, **664**, 440.
[81] Fathi Moussa, Maric-Charles Raux-Demay, Fredenque Ueiberg, et. al., (1995), *Journal of Chromatography*, **667**, 69.
[82] 肖慧祥,(1993),分析化学,**21**(11),1364.
[83] 张榕、卢顺德、邬鑫等,(1993),分析化学,**21**(9),1111.
[84] 冶保献、王民路、仰蜀薰,(1991),分析化学,**19**(8),955.
[85] 陈耀祖,(1983),有机分析,高等教育出版社,160
[86] 张爱梅、王怀生、王术皓,(1996),分析化学,**24**(6),689.
[87] 石小虎、陆明刚,(1991),分析试验室,**10**,(3),22.
[88] 晏同清、宋功武,(1993),湖北大学学报,**15**,(3),294.
[89] 郭忠先、张淑云,(1995),分析试验室,14,(5),31.
[90] 郭忠先、肖勇、张淑云,(1996),分析试验室,15,(6),32.
[91] 王鹏、史书杰,(1996),分析化学,**24**(6),720.
[92] 徐淑坤、孙励敬、方肇纶,(1992),分析试验室,**11**(4),16.
[93] 王化南、尚福全,(1996),分析化学,**24**(3),288.
[94] 王化南、陈瑶、刘志宏,(1994),分析测试学报,**13**(4),71.
[95] 廖振环、江万松、杨敏,(1996),分析试验室,**15**(3),68.
[96] 张金生、李丽华、张寒琦等,(1996),光谱学与光谱分析,**16**(4),56.
[97] 李德利、李艳,(1992),理化检验-化学分册,**28**(6),344.
[98] 段玉云、张小林、和丽忠,(1993),光谱学与光谱分析,**13**(5),77.
[99] 刘士杰、陈泽堂,(1996),广东微量元素科学,**3**(3),68.
[100] Momoko Chiba, Atsuko Shinohara, Autaka Inaba, (1994), *Microchemical Journal*, **49**, 275.
[101] 林葵、林文业、何聿忠,(1993),分析试验室,**12**(5),51.
[102] 孙昕、洪素珍,(1995),光谱学与光谱分析,**15**(1),79.
[103] Dimiter L Tsalev, Michael Sperling and Bernhard Welz, (1992), *Analyst*, **117**, 1735
[104] Dimiter L Tsalev, Michael Sperling and Bernhard Welz, (1992), *Analyst*, **117**, 1729
[105] Jacques Versieck, Lidia Vanballenberghe, (1991), *Anal. Chem.*, 63, 1143.
[106] Etsuro Iwamoto, Hiromichi Shimazu, Kayoko Yokota, (1992), *Jouranl of Analytical Atomic Spectrometry*, **7**(3), 421.
[107] Katsuhiko Yokoi, Mieko Kimura, Yoshinori Itokawa, (1990), *Analytical Biochemistry* 190, 71.
[108] 温世琪、王丽增、马成松,(1992),化学世界,1,23.
[109] 邱澄铨、龙文清、高登云,(1993),理化检验-化学分册,**29**(1),15.
[110] 姜雪英、李文、王国玲,(1995),微量元素与健康研究,**12**(1),63.
[111] 邱德仁、宋立文、张静,(1993),光谱学与光谱分析,**13**(2),55.
[112] 周长利、高腾媛、曲连家,(1992),分析试验室,**11**(4),13.
[113] 曲连家、周长利、徐鹰徽,(1992),理化检验-化学分册,**28**(5),286.
[114] 叶世柏等,(1993),卫生检验方法新编,北京大学出版社,113.

第七章　潜在作用元素

第一节　所论元素的生物化学效应

本章所涉及的元素有锂(Li)、硼(B)、铝(Al)、锗(Ge)、砷(As)、锶(Sr)和稀土(RE),除稀土元素外,其余均属主族元素。这些元素分布在周期表的不同位置,有着不同的电子结构,除各稀土元素间性质相近外,它们有着不同的理化性质。其中,Li、Sr和稀土为活泼金属元素,Al和Ge为两性元素,而As和B则为非金属元素,表7-1-1列出了稀土元素外所论元素的主要性质。这些元素都是动物和人体中存在的微量元素,但由于对它们在人体生命活动中的生理生化作用尚不完全清楚,甚至存在某些争议,亦或因它们的有益性和毒性并存,即对表征这些元素生物学作用与接触量依赖性关系的总生物剂量-反应曲线尚不完全清楚,所以只能暂时将它们称为"潜在的有益元素",而不是称其为"必需的微量元素"。

表7-1-1　所论元素的性质

元素	Li	Sr	B	Al	Ge	As
	ⅠA	ⅡA	ⅢA	ⅢA	ⅣA	ⅤA
原子序数	3	38	5	13	32	33
原子量	6.941	87.62	10.81	26.98	72.59	74.92
价电子结构	$2s^1$	$5s^2$	$2s^22p^1$	$3s^23p^1$	$4s^24p^2$	$4s^22p^3$
主要氧化数	+1	+2	+3	+3	+4, +2	-3, +3, +5
电负性	0.97	0.99	2.01	1.47	2.02	2.02

如前所述,本章所论元素在人体生命活动中的生理生化作用尚不完全清楚,有待进一步地深入研究。

锂的生物学功能可能包含着锂对胺、碳水化合物和电解质的代谢,对甲状腺及肾的功能,激素刺激的腺苷环化酶活性等的影响。

20世纪70年代,美国食物药品管理局就已批准将锂盐用于急性精神病的治疗和预防精神病的复发。近年有研究表明,精神病患者血清中锂的浓度比健康人低2~3倍[1]。用于医学领域的锂盐有碳酸锂、碘化锂、溴化锂和氯化锂等。

关于锶的生物学功能,至今尚无可得出结论的证据来说明锶是生物必需元素之一。一般情况下,锶的代谢和分布与钙相似,都主要分布在骨骼和牙里,成人肋骨的锶水平约在140μg/g干灰水平。现已有证据表明,人骨、肺、主动脉里的锶含量随年龄增长而增加,并随地域的不同而不同。

硼是植物生长必需的微量元素已成定论。硼能促进植物中有机物质的转运和酶促反应,参予植物生长素的代谢,影响核酸代谢和细胞的生长及分化,影响核酸的生物合成及细胞壁的代谢等。不同植物、同一植物在不同生长期和部位都有不同的需硼量,有其显示其缺乏、适量和毒害的临界水平。

铝的生化效应涉及辅因子、蛋白质、ATP、DNA和钙、磷代谢。由于铝离子与钙、镁、铁离子半径相近,因此铝可能干扰生物体内那些依赖于钙、镁或铁的反应。铝分布在人体的所有组织里。经呼吸道进入人体的铝,肺铝含量是各器官中最高的。经消化道进入人体时,肝、脑、血的铝水平增高,而肺中未见增多。由于食物中铝含量不多,每日从饮食中摄入的铝正常情况下只有2~3mg。胃肠道是可溶性铝化合物的主要吸收通道,其吸收情况依赖于铝的化学形态、胃液pH、甲状腺激素与维生素D的量,以及共存络合剂和元素的存在量及种类。正常情况下,由于胃肠道在铝吸收上的一些屏障作用和肾脏的清除作用,人在一生中,其组织铝含量都维持在一个较低的水平。铝的毒性作用首先是从慢性肾功能衰竭患者处得到证实的,进而发现铝可能与Alzheimer型老年性痴呆症和肾功能失调等疾病[2],与关岛肌萎缩侧索硬化症、帕金森神经机能障碍性痴呆、骨发育不良、贫血等有关。由于

与龋齿的发生相关，口腔医学中铝是引人注目的微量元素

锗以化合物形式广泛存在于自然界，通过食物链或大气（工厂烟尘、火山排气）、水等环境接触进入人体。除了血、发、脏器以外，人体中许多酶、人脑皮质及灰质、细胞壁、线粒体、染色体、溶酶体等亚细胞组分和细胞质基质中也有锗的分布。据称[3]有机锗具有生物学作用及保健作用。对锗是否具有生理毒性，国际上仍存在分歧，有的国家尚明文禁止在食品中使用锗添加剂。另外，在 Ge-132 中由于无机锗含量过高而导致肾中毒等事故亦有报道。我国科学工作者根据动物试验结果推算，成年人的允许摄入量为 24mg/d。

对砷而言，长期以来人们就注意到了砷及其化合物的毒性。砷化氢、三氧化二砷、亚砷酸等都是一些毒性很大的物质，$CH_3CH=CHAs_2$ 是著名的战争用路易氏毒气。AsH_3 是一种溶血剂，较长时间吸入含 2mg AsH_3/m^3 的空气会引起贫血和黄疸；口服 60～200mg 的 As_2O_3 会导致死亡。有"砷是一种有益元素，只是生物机体对其需要量很小"的观点，甚至认为砷是一种必需的微量元素，并从营养学角度，将＜50ng/g 时称砷缺乏量，350～500ng/g 称正常供应量，3.5～5μg/g 称为治疗剂量[4]。

由于稀土元素离子能和许多生物大分子，如氨基酸、多肽、核（苷）酸、蛋白质及糖等形成配合物，在生物学和医学上具有重要意义和用途。有若干人体疾病与其组织中稀土元素含量相关性的报告，例如有报告表明，患尿毒症心力衰竭病人心组织的钪含量（0.02～0.9ng/g 鲜重）比对照组含量 0.003～0.1ng/g 鲜重高；而癌症病人发样中 Sc 含量 0.006±0.004μg/g 却比普通人群 0.07±0.07μg/g 低等，但至今仍无足够的证据表明稀土元素是人体必需的微量元素。有关稀土元素及其化合物的生物功能及其在植物、医学、临床等领域的应用，可参阅评述[5]。

第二节　痕量铝的测定

一、引　言

铝是自然界含量最多的金属元素，占地壳总重量的 7.45%。原子序数 13，原子量 27，价电子层结构为 $3s^23p^1$，氧化数 +3，属典型的两性元素。自然界条件下 Al 不以金属态存在，而是与氧、硅、氟等结合成铝化合物，如长石 $KAlSi_3O_8$、冰晶石 Na_3AlF_6 等。由于多数天然铝化合物难溶于水，天然水系、植物、动物和人体组织中的铝含量都不高。有人曾指出[6]，70kg 体重人体正常含铝量约 60mg，分布在人体所有组织里。也有人指出[7]，铝在正常人体中的浓度分别约是血浆 5μg/L，脑脊髓液 6μg/L，胆液 3μg/L。组织中铝含量多数低于 4mg/kg 干重（参见表 7-2-1），由此估算的全身铝含量约 45mg。

表 7-2-1　正常组织中铝浓度（mg/kg 干重）[7]

	肝	脾	骨	心	肌肉	肺	脑灰质
平均值	4.1	2.6	3.3	1.0	1.2	43	2.2
SD	1.7	2.1	2.9	0.8	1.2	43	1.3

生物样品都是含有大量有机物和无机物的复杂体系，铝含量又很低，铝又是环境中无处不在的元素，这给生物样品中微量组分铝的准确测定带来一定困难。在样品采集、贮存、前处理和分析测定过程中，都要特别注意防止受到污染。Taylor et.al.[8]曾对生物组织试样的 Al 测定中有关试剂、仪器、样品采集与贮存、灰化或消化过程、测定步骤、回收率、重现性等作过比较和综述。各种测定方法准确性的检查可以采用含铝的标准参考物（SRM），根据测定值与标准值间的差异性检验来判定。

很多方法，如火焰原子吸收、原子发射、分光光度、荧光光谱、X 射线荧光、等离子体-原子发射，中子活化等被用于生物试样中铝的测定。相对而言，火焰原子吸收/发射、X 射线荧光等灵敏度较低，有时不能满足生物试样中铝的测定。石墨炉原子吸收光谱法是测定生物试样中铝普遍采用的方法，为进一步提高测量的灵敏度和改善因 Al_2O_3 的难熔特性等引起的峰形不好等分析特性，提出了多种基体改进技术。电感耦合等离子体原子发射光谱法是痕量元素测定最有效的方法之一，但常规的 ICP-AES 法有时亦难满足生物样品中 10^{-9}g 级铝测定的要求。为此，多种联用技术，如在线微柱分离富集-ICP-AES 法、电热蒸发进样-ICP-AES 等相继提出。电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）测定生物组织中痕量铝的应用得到进一步的推广。

二、人发中铝的测定

(一)荧光光度法测定人发中铝

pH 5.0 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中, Al^{3+} 与酸性铬蓝 K 在加热条件下形成荧光性络合物, $\lambda_{ex}/\lambda_{em}=520/593nm$。荧光强度与铝含量在 $1\times10^{-8}\sim8\times10^{-6}mol/L$ 范围呈良好线性关系, 检出限 $4.8\times10^{-9}mol/L$, 可用于发样中铝的测定[9]。

人发用 0.04%的十二烷基磺酸钠水溶液浸泡 3h, 同时搅拌。自来水及蒸馏水冲洗干净, 50~60℃烘箱烘干 2h。取出剪碎, 称 0.500g 于石英坩埚中, 加入浓硝酸 3mL, 高氯酸 6mL, 浸泡片刻后, 置于低温电热板上加热分解完全, 继续加热蒸发至湿盐状后, 冷却, 水定容至 100mL 备用。移取适量此溶液于 25mL 容量瓶中, 加入 0.01% 酸性铬蓝 K 水溶液 2mL 和 0.2mol/L HAc-NaAc 缓冲溶液 10mL, 水定容后在沸水浴中加热 10min, 冷却至室温, 测定其荧光强度, 同时做试剂空白和标准, 由工作曲线定量。

宋功武等[10]提出用桑色素荧光光度法测定人发中铝, 人发样剪成 2~4mm 小段后, 洗发精浸泡并不断搅拌 1h, 去离子水洗至中性, 80~90℃烘干保持 1h, 取出冷却备用。称取 0.500 0g 发样于 50mL 三角烧杯中, 加入 2~3mL 浓 HNO_3、10mL H_2O_2, 盖上表皿低温消解至试液呈无色, 补加(1+1)HNO_3 1mL, 加热煮沸, 冷却定容至 100mL 备用。取一定量消解液于 25mL 容量瓶中, 加 0.05%十二烷基硫酸钠水溶液 3mL, 0.18%桑色素乙醇(95%)溶液 2.0mL 和 3mL HAc-NaAc 缓冲液以控制溶液 pH 约为 4.7, 用水定容。摇匀, 室温放置 5min 后, 用 1cm 石英池, 在 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}=430/499nm$ 处测定荧光强度, 同时作空白和标准。Al 量在 0~50μg/25mL 范围与荧光强度呈线性关系, 检出限 1.4ng/mL。对 25mL 内 2.0μg Al 的 11 次测定, 均值 2.08μg, 相对标准偏差(RSD)≤3.2%。十二烷基硫酸钠的存在不仅强烈增敏 Al-桑色素络合物的荧光, 并使荧光强度在 30min 内保持稳定。本法对 2.0μg Al 的测定而言, 下列离子(μg)不干扰测定: Cu^{2+}(5), Cd^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}(10), Pb^{2+}(50), Mg^{2+}(100), Ca^{2+}, Ni^{2+}(300), Co, Sn^{4+}(400), Ba^{2+}, Mn^{2+}(500), Cl^-, SO_4^{2-}(>500), K^+, Na^+, NH_4^+(>1 000)。

(二)极谱络合吸附波法测定人发中铝[11]

本法基于在 HAc-NaAc 缓冲溶液中和 EDTA 存在下, Al(Ⅲ)与铍试剂Ⅲ的极谱络合吸附波测定人发中铝。发样经消化后, 可不经分离直接进行测定。10mL 试液中, 铝含量在 0.05~3.5μg 范围内与导数波高呈良好线性关系。回收率 91%~105%、RSD 5.4~9.1($n=7\sim11$)。

发样用 0.04%十二烷基磺酸钠水溶液浸泡 3~4h, 蒸馏水洗净, 60~70℃烘干。称取此发样 0.5g 于 50mL 烧杯中, 加 5mL 浓 HNO_3 和 2mL 浓 $HClO_4$, 盖上表皿浸泡 15min 后, 低温加热消解至呈无色或淡黄色清液(若呈褐色, 补加数滴 HNO_3 继续消解完全), 继续加热至冒白烟并低温回流约 10min(勿蒸干), 取下冷却至室温, 转入 25mL 容量瓶, 以水定容。

取上述消解液 1mL 于 20mL 烧杯中, 加 1 滴 0.01%甲基橙指示剂, 用 1:2 氨水调至黄色, 加入 pH 5.8 的 HAc-NaAc 缓冲液 5mL, 0.025%铍试剂Ⅲ溶液 1mL, 摇匀, 沸水浴加热 30s(或室温放置 1h)后冷却至室温, 再加入 5% EDTA 水溶液 0.5mL, 并加水至 10mL, 摇匀后在 JP-2 型示波极谱仪上以滴汞电极作阴极, 饱和甘汞电极作参比电极, 测定络合吸附波的导数波高, 起始电位 -0.32V。取空白消解液加入不同量铝标准溶液, 按上述步骤制作标准曲线。测试用过的烧杯, 用热稀 HNO_3 浸泡处理。

(三)二硫代氨基甲酸盐-纤维微柱富集电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定人发中 Al 等元素[12]

刘春明等用二硫代氨基甲酸盐-纤维微柱分离除去发样及生物样品基体中高盐组分, 富集 Al, Cr, Fe, Zn, Cu, Pb, V 和 Cd, 并用 ICP-AES 法测定这 8 种痕量元素, 取得了满意的结果, 富集倍数接近 200 倍, 对 Al 的回收率接近 100%。

填充微柱: 将 $100\times6mm^2$ 微柱中充满水, 使 200mg 二硫代氨基甲酸盐-纤维沉降在柱中, 柱上端及底部覆盖玻璃丝, 在使用前先用 3mol/L HNO_3 5mL 洗涤, 再用水洗至中性, 最后用 pH 6 的 HAc-NH_4Ac 缓冲溶液充满备用。

样品的消化、分离和测定: 0.25g 洗净烘干的发样于 10mL 3mol/L HNO_3 浸泡过夜, 加热消解后先调至中性, 再用 HAc-NH_4Ac 缓冲溶液调至 pH 6 和用水定容至 25mL。过柱, 待全部流过柱子后, 用 2mL pH 6 缓冲溶液洗两次, 再用水洗柱一次, 最后用 5mL 3mol/L HNO_3 洗脱。弃掉最初 0.5mL 洗脱液, 其余部分用于测定。整个分离、富集过程液体流速均控制在 1~1.5mL/min。Plasma Spec Ⅰ型 ICP-AES 仪测量参数为: 入射功率 1.0kW, 冷

却气流量 12L/min，雾化气流量 0.3～0.4L/min，辅助气流量 0L/min，雾化器 Hildebrand 型，中阶梯光栅，测量高度 Ni(100mg/L)自动调准。

(四)流动注射-电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定人发、血清及生物样品中 Al 等元素[13]

本法将流动注射与等离子体原子发射光谱联用技术应用于人发、血清、鸟类肌肉、肝脏、羽毛及禽蛋等生物试样中 Al，Fe，Cu，Mn，Cr，Ca，Mg，Zn 和 Na 的同时测定。在最佳条件下，待测元素的检出限为 0.032～6.5μg/mL，相对标准偏差 0.58～2.8%($n=10$)，本法具有快速和同一标样可满足不同基体生物试样分析等优点。

试样准备：人发数克，经洗涤剂洗涤、去离子水漂洗干净，丙酮和去离子水再次洗涤漂洗干净后，红外灯干燥备用。称 1g 发样于石英烧杯中，用 HNO_3+HClO_4(1+4)加热分解完全，至冒白烟呈糊状。冷却后用 1:9 HNO_3 定容至 5mL 待测；血样数毫升，3 500r/min 离心数分钟，分取血清 0.5mL 或血球 0.5g，按人发样消解、定容至 1.5mL 待测；鸟类样品，羽毛处理同人发。冲洗晾干的肌肉 4g，肝脏 1g，按人发消解、定容至 10mL 和 2mL 待测；酒精擦净表面的禽蛋，于 100℃ 烘干 1h。冷却后分取蛋壳、蛋白和蛋黄各 1g，按人发消解定容至 10mL 待测。

标准溶液：GR 或 AR 级盐按表 7-2-2 所列配制系列标准溶液。

仪器及操作参数见表 7-2-3。

表 7-2-2　标准系列组成(μg/mL)

编　号	1	2	3	4	5	6	7	8
Na	5	10	25	50	100	250	500	1 000
Ca, Mg, Zn	2.5	5	10	25	50	100	250	500
Al, Fe	0.25	0.5	1.0	2.5	5.0	10	25	50
Cu, Mn, Cr	0.1	0.25	0.5	1.0	2.5	5.0	10	25

表 7-2-3　仪器及操作参数

等离子发生器	2kW 高频电感耦合等离子发生器(北京广播器材厂)
等离子矩管	三层同轴石英管结构，冷却气切向导入
工作线圈	外径 6mm，两匝，水冷
雾化系统	同心式气动雾化器，玻璃雾化室
ICP 参数	高压 4.4kV，阳流 0.72A，栅流 100mA；观察高度 8mm(负载线圈上方)；气体流量：冷却气 15L/min，辅助气 0.8L/min(点火后关闭)，载气压力 1.6kg/cm²；狭缝宽度 10μm
摄谱仪	PGS-2 型二米平面光栅摄谱仪，光栅刻线 1 300 条/mm，闪跃波长 950Å，中心波长 3 000Å
照明系统	单透镜照明($f=75$mm)，1:1 成像
FIA 装置	蠕动泵(三通，日本)泵速 7mL/min；进样阀(三通，日本)进样体积 1mL，曝光时间 20～25s；传输管长 30cm，内径 0.5mm
干板	天津紫外Ⅰ型，18～20℃ 显影 4min
测微光度计	Zeiss Ⅱ型测微光度计，S 标尺，以 ΔS-lg$C$ 绘制工作曲线

Caroli 等[14]报告了用 ICP-AES 法测定意大利城市中 3～15 岁健康人群(共 225 人)发样中 18 种元素的结果，其平均值(μg/g)：Al，11.6；As，0.10；Ca，416；Cd，0.20；Co，0.86；Cr，0.67；Cu，22.4；Fe，17.9；Mg，25.9；Mn，0.41；Mo，0.44；Ni，0.97；P，185；Pb，8.10；Se，0.84；Ti，1.05；V，1.44，Zn，144。并根据性别和年龄对所得数据进行了统计分析。有关发样的处理及仪器工作条件参见第三节中二(一)部分。

三、体液中铝的测定

(一)光度法测定人血、尿和结石中铝[15]

桑色素(Morin)在弱酸性含 50% 乙醇的介质中,能与 Al^{3+} 形成 3:2 的深黄色螯合物,$\lambda_{max}=421nm$,可用于生物样品中 Al 的测定。

人血(10~20mL)、尿(10~50mL)或结石(0.1~0.5g)于 100mL 微量 Kjeldahl 消解瓶中,加入 1~2 粒玻璃球和 10mL 浓 HNO_3,消解器上温和加热。当初期的活泼反应完成以后,取下冷却,其后依次小心加入 2.5mL 浓 H_2SO_4 和 1mL 70% $HClO_4$,继续加热直至观察到浓烈白烟。如果需要再补加适量 HNO_3,继续加热至少 30min,冷却。加入 1~2mL 0.01%(*W*/*V*)四水酒石酸钾钠或(和)EDTA 水溶液,稀氨水中和到近中性并定量转移到 50mL 容量瓶中,以水定容。取此溶液 1~2mL(含 0.1~5.0μg Al)到 10mL 容量瓶中,加入 1.35×10^{-3}mol/L 的 Morin 乙醇(三次蒸馏)溶液,0.2mL 0.025mol/L H_2SO_4,摇匀后放置 1min,补加 5mL 乙醇,水定容后在 421nm 处对试剂空白测定吸光度。铝量在 10ng~5.0μg/mL 范围内服从比耳定律,$\varepsilon=5.3\times10^3$L/mol·cm,桑德尔灵敏度 5ng Al/$cm^2$。

(二)荧光光度法测定血清中铝

加入三氯乙酸水溶液经离心去除血清蛋白,以 $Na_2S_2O_3$ 和邻菲绕啉消除 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 的干扰,用荧光镓(2,2′,4-三羟基-5-氯-1,1′-偶氮苯-3-磺酸,Lumoga llion)作荧光试剂可测定血清中 Al[16]。

血清 1mL 于试管中,加 1mL 10%三氯乙酸后在混旋器上混旋 2min,离心 15min(10 000 r/min)。上清液移入另一试管。沉淀管中再加入 5%三氯乙酸 1mL,同上条件混旋、离心后,合并上清液。向合并后的上清液中加入 0.2mol/L 苯二甲酸氢钾 2mL、2.5% $Na_2S_2O_3$ 水溶液 0.5mL,放置 10min 后再加入 2.0mol/L NaOH 0.5mL(此时混合液 pH=3.5~5.5)、0.1%邻菲绕啉水溶液 1mL,混匀、加入 0.05%荧光镓水溶液 0.2mL,摇匀后 80℃ 水浴加热 10min,水冷却至室温,以 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}=505/575$nm 测定荧光强度。同法作试剂空白和工作曲线定量。检测限(2s) 0.18μmol/L,本法已用于慢性肾功能衰竭接受血液透析患者血清铝的测定,并测得健康正常人血清铝含量为 0.27±0.14μmol/L($\overline{X}\pm S$),1 份混合血清测定 10 次,相对标准偏差为 3.96%。

Maties 等[17]还提出用 1,2,4-三羟基蒽醌荧光分析法:移取血清和丙酮各 2mL 于离心试管中,搅拌 1min 后离心 10min 除去蛋白质,静止 30min 后移取上层清液 2mL(含 0.25~1.6μg Al)于 25mL 容量瓶中,加入 0.75mL pH 2.5 的氯乙酸-氯乙酸钠缓冲液($C_T=0.1$mol/L)、6.3mL H_2O 及 5×10^{-5}mol/L 题示试剂的丙酮溶液 2mL,以水定容、摇匀后,20℃ 反应 5min,在 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}=542/592$nm 处测定荧光强度。同时做试剂空白和工作曲线。Al 量在 20~65ng/mL 范围与荧光强度呈良好线性($\gamma=0.999\ 7$),检出限 0.27ng/mL,Ca^{2+},Li^+,Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 对测定有干扰,用标准加入法定量。对 21ng/mL 和 54ng/mL Al 测定,相对标准偏差($n=11$)分别为 5% 和 4.4%。

(三)原子发射光谱法测定尿中铝[18]

本法采用 HNO_3-H_2O_2 消解尿样以消除尿中有机物干扰,在标准中加入相应量的 Na 或 K 消除尿中大量碱金属和碱土金属的电离干扰,采用氧化亚氮-乙炔火焰原子发射光谱法测定尿中铝。

25.0mL 尿样于 100mL 石英锥形瓶中,加入 10mL 浓 HNO_3,插入小漏斗在电热板上加热消解,待水分蒸发近干时,慢慢滴加 H_2O_2 继续微沸,直至瓶内不再冒泡为止,必要时补加 HNO_3 重复消解。冷却后转移到 25mL 石英容量瓶中,用亚沸水定容,然后在原子吸收/发射光谱仪上用缝式燃烧器按如下条件测定:发射波长 396.15nm,狭缝 0.19nm,N_2O 流量 7.5L/min,C_2H_2 流量 6.5L/min,火焰高度 8.0mm。用标准工作曲线或标准加入法定量。本法的检出限为 0.05μg/mL,7 次尿样消解测定的 RSD 为 1.7%,加入 1.0μg/mL 9 次测定的回收率为 92.0%~113.0%。

(四)石墨炉原子吸收光谱法测定血清中 Al[19]

血清按 1+4 比例用 $Mg(NO_3)_2$ 和 Triton X-100 水溶液稀释,并保证 $Mg(NO_3)_2$ 和 Triton X-100 的最终浓度为 0.1%(*m*/*V*),按如下条件直接测定(表 7-2-4),背景校正,峰面积定量,积分时间 6s。0~100μg/L 范围工作曲线对应 309.3nm 共振线;0~600μg/L 范围工作曲线对应 257nm 共振线。本法已用于溶血透析病人血清铝的测定。在聚乙烯管中 4℃ 保存的血清不宜超过一周。

表 7-2-4　测定血清铝的参数

参　数	步　骤						
	1	2	3	4	5	6	7
温度(℃)	110	500	1 500	1 500	2 400	2 600	20
斜坡时间(s)	15	30	15	1	0	1	1
保持时间(s)	50	30	30	4	8	3	20
Ar 气流速(mL/min)	300	300	300	0	0	300	300

(五)氟化电热蒸发-电感耦合等离子体-原子发射光谱法直接测定血清中铝[20]

本法采用聚四氟乙烯(PTFE)作氟化剂,使 Al 形成 AlF_3,改善其蒸发行为,将 ETV-ICP-AES 联用于血清、水等流体试样中痕量 Al 的直接测定,氟化辅助电热蒸发,不仅增大了铝的发射信号强度,改善了信号峰形,而且减小了基体效应。试样不需任何前处理,检出限 0.5ng/mL(绝对检出限 5.0pg),RSD 2.2%($n=9$, Al 浓度 0.2μg/mL),工作曲线线性范围 10^{-2}~10^{2}μg/mL。

0.5mL 血清中,加入含 12%(m/V)PTFE、1%(V/V)Triton X-100 和 0.1%(V/V)HNO_3 悬浮液 0.5mL,超声分散 10min 后直接进行测定。每次取样前要充分振荡,以确保试样分散均匀。点燃等离子体,待稳定后注入 10μL 上述试样于石墨炉中,在如下条件下(表 7-2-5)经干燥、灰化和蒸发后,由载气 Ar 引入等离子体区,记录发射信号,以峰高制作工作曲线。

表 7-2-5　ETV-ICP-AES 测定铝的条件①

项目	条件	项目	条件	项目	条件	项目	条件
波长	309.3nm	干燥	100℃ 升温 15s,保温 25s	辅助气(Ar)流量	0.8L/min	取样体积	10μL
功率	3.7kV	灰化	1200℃,升温 25s,保温 15s	冷却气(Ar)流量	1L/min	PTFE 用量	6%(m/V)
载气(Ar)流量	0.5L/min	蒸发	2240℃,3s	观察高度(工作线圈上)	12mm		

①所用 ICP 光谱仪和电热装置参见文献[21]。

(六)电感耦合等离子体-质谱法测定溶血透析病人血清中 Al[22]

在聚乙烯管中 4℃ 保存的血清不宜超过一周。血清和高浓度的血透析液,分别按 1+4 和 1+35 用逆相渗透纯水稀释,并加入 HNO_3 和内标 Sc,使其最终浓度分别为 0.16%(m/V)和 50μg/L,按如下条件(表 7-2-6)进样测定。两个样品间用 0.16%(m/V)HNO_3 清洗进样系统 2 min。

表 7-2-6　ICP-MS 测 Al 的仪器操作参数

项　目	参　数	项　目	参　数
Ar 气流速(L/min)		真空条件	
辅助	0.7	膨胀段(Pa)	2.2×10^{2}
冷却	13	中间段(Pa)	$<1\times10^{-2}$
雾化	0.7	分析器段(Pa)	3×10^{-4}
界面		数据采集(峰跳跃方式)	
取样锥孔径(mm)	1(Ni)	停留时间(μs)	20 480
截取锥孔径(mm)	0.75(Ni)	每峰点数	5
		扫描次数	5
		重复次数	65
		捕集器	脉冲

(七)离子对反相高效液相色谱荧光检测测定血清中铝[23]

以 Lichrosorb RP-18 柱分离强荧光性的 Al-荧光镓[4-氯-3-(2,4-二羟基苯偶氮)-2-羟基苯-1-磺酸]配合物，30%乙腈和 70% 10μmol/L 荧光镓的邻苯二甲酸氢钾(0.02mol/L)溶液组成的流动相洗脱后荧光测定血清中铝，方法简便、快速，灵敏度和选择性高。血清铝的检出限为 2.2μg/L，加标回收率≥90%，相对标准偏差($n=3$)为 2.1%，连续三天隔日分析的相对标准偏差为 1.7%，标准加入法定量，10～50μg/L 范围 Al 浓度与荧光强度(或峰面积)的线性相关系数 0.97～1.0。Cr(Ⅵ)，Zn(Ⅱ)，Co(Ⅲ)，Ni(Ⅱ，Ⅲ)，Ca(Ⅱ)，Mg(Ⅱ)，Na(Ⅰ)，K(Ⅰ)，Mn(Ⅱ)，P(Ⅴ)，V(Ⅴ)和 Sn(Ⅱ)不干扰测定。对健康人群血清铝水平(10μg/L)而言，Fe(Ⅲ)浓度达 4mg/L(健康人血清铁浓度的 4 倍)不干扰测定。Cu(Ⅱ)的干扰可借助于酸性介质中与 $S_2O_3^{2-}$ 的反应得以消除。用本法测定 20 个健康人血清铝浓度为 2.0～15.7μg/L，平均值 6.6μg/L，与近年报道的健康人群血清铝水平相符。

仪器及试剂：Waters HPLC 系统，包括 600E 型多溶剂输送系统控制器，470 型扫描式荧光检测器和 700 型 WISP 自动进样器。分离柱为 Lichrosorb RP 柱(10μm，25cm×4.6mm I.D.)，Waters Maxima 825 HPLC 软件。

血样测定：血样在 1 000r/min 离心 10min。血清贮于聚丙烯管 -70℃ 保存备测。0.5mL 血清与等体积 1.2mol/L 三氯乙酸水溶液混合，搅拌 1min 后在 1 500r/min 离心 10min 去除蛋白。将上层清液转移到 10mL 聚丙烯管中，再用 0.5mL 0.3mol/L 三氯乙酸与沉淀混合，强力搅拌 2min 后，1 500r/min 离心分离 10min，合并上层清液。向合并后的上层清液中加入 1mL 0.2mol/L 邻苯二甲酸氢钾，用 1mol/L NaOH 调节溶液到 pH 4.7，加入 0.25mL 0.2mol/L 硫代硫酸钠溶液，混匀后室温放置 15min。继之加入 3mmol/L 荧光镓水溶液 0.25mL，加水定容至 5mL。剧烈搅拌 2min，室温放置 10min 后用于 HPLC 分离和测定。注入体积 100μL，流动相使用前用氦气脱气 10min，流速 1mL/min。荧光检测波长 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}=505/574$nm，标准加入法定量，室温检测。

四、脏器和软组织中铝的测定

(一)石墨炉原子吸收光谱法测定人脑组织中 Al[24]

冷冻干燥的人脑样品 20mg 与 1mL 浓 HNO_3 于密封的 PTFE 容器中，在微波炉中按如下步骤消解：200W 功率加热 4min，350W 加热 4min，250W 加热 8min，4 次 100W 加热 10min。每次加热后均需冷却后再加热。消解完成后冷却，用化学修饰剂——$K_2Cr_2O_7$ 溶液洗涤容器并冲稀至 5mL，然后用 ETAAS 测定消解液中 Al 含量。操作条件是 120℃ 灰化 25s，1 400℃ 灰化 40s，原子化温度 2 600℃。1g/L $K_2Cr_2O_7$ 的存在能抑制 P、碱金属和碱土金属的干扰。该法测定生物参考物的回收率>92%，测得人脑中 Al 含量在 6.2～9.8μg/g(干基)范围。

Andrasi 等[25]曾用微波快速消解、中子活化法和 ICP-MS 法测定人脑中 Al，Sr，K，Mg，Ca，P，S，Cu，Mn 和 Zn 的含量。

(二)乳化-直流等离子体原子发射光谱法测定高脂肪生物试样中铝

Horvath et.al.[26]曾建议使用一种乳化剂来分散硝酸消解后的残留的脂肪，以获得热力学上稳定的乳浊液，从而可直接注入直流等离子体测定高脂肪生物试样，如动物组织、奶油、乳酪、人造黄油等中的铝。该法简便、快速，不仅避免滤除脂肪或从未消解的脂肪中萃取 Al 的操作，更重要的是提高了直流等离子体原子发射光谱法测定这类生物试样中铝的准确度和精密度。对 Al 含量在～10μg/g 以内的生物样品，先在聚丙烯烧杯中用 10mL 超纯硝酸消解，继而在 65℃ 水浴加热直至近干，保持低温是为了避免 Al 以 Al_2Cl_6 形式升华损失。对于高 Al 含量的样品(如 100～150μg/g)，则可在已用超纯 HNO_3 彻底清洗的玻璃器皿中在 105℃ 左右的电热板上消解约 30min，低温蒸发近干，然后用由 10%(*V/V*)非离子型表面活性剂(Triton X-100)、20%(*V/V*)t-丁醇、2mol/L HNO_3 和 0.5mol/L $LiNO_3$ 组成的混合乳化剂溶液溶解、稀释到 10mL。Triton X-100 和叔丁醇增溶样品中脂肪，所得热力学上稳定的乳浊液可直接注入直流等离子体矩进行测定。仪器为 Fisons SS7 型直流等离子体原子发射光谱仪，分析线 396.152nm，检出限 2×10^{-9}g/g，校正曲线由一系列含乳化剂组成基体的 Al 标准溶液经测定绘制。Al 标准溶液由适量的硝酸铝和氟化钠(摩尔比，Al:F=1:6)混合溶于超纯水，调节 pH≈2.0 而得。Horvath 等还认为，还需对宽 Al 浓度和生物基体样品的最佳消解条件，如温度、消解时间开展进一步的研究。

(三)肺癌组织中 Al、As 等的测定[27]

人肺组织于 85±5℃ 温箱中干燥 48h，研磨成细粉状。0.5g 样品用 10mL 混酸(铍用硝酸，砷用体积比为 2:3 的硝酸-硫酸，其余用体积比为 10:1 的硝酸-高氯酸)浸泡过夜后，小心加热消解完全。其后用光焰原子吸收法测铜、锌和铁；用石墨炉原子吸收测铝、镉、锰、镍和铍；用氢化物原子吸收法测砷。

五、钙化组织中铝的测定

(一)石墨炉原子吸收光谱法快速测定骨和软组织中微量 Al 和 Fe[28]

-20℃贮存于聚苯乙烯管的软组织或骨样 0.1~0.5g，在 10mL PTFE 管中用 1mL 浓 HNO_3 密闭 90℃ 消解 3~4h 直至清澈，消解液转移到 50mL 聚乙烯容量瓶中，用二次蒸馏水定容。根据 Al 或 Fe 的浓度可进一步用水(对 Al)或 2%(V/V)的 HNO_3(对 Fe)稀释，然后用 GFAAS 测定。测 Fe 时，采用热解涂层 L'vov 平台，测 Al 时用顺序注入 50μL 骨消解液对平台进行预处理以减小基体干扰，大约需 10 次可稳定平台信号输出。用于处理平台的骨消解液由 4g 骨消解液用水稀至 50mL 而得。平台预处理程序和测定时石墨炉条件分别见表 7-2-7 和表 7-2-8。

表 7-2-7　L'vov 平台预处理程序

步骤	1	2	3	4	步骤	1	2	3	4
温度(℃)	100	200	2 400	2 600	保持时间(s)	90	20	4	3
斜坡时间(s)	10	5	1	1	气流速(mL/min)	300	300	300	300

表 7-2-8　测定时的石墨炉条件

步　骤	常规法				快速法			
	1	2	3	4	1	2	3	4
温度(℃)	100	1 450(Al) 1 100(Fe)	2 400	2 700	100	200	2 400	2 700
斜坡时间(s)	5	5	0	1	5	1	0	1
保持时间(s)	30	35	3(Al) 5(Fe)	3	20	5 5(Fe)	3(Al)	3
气流速(mL/min)	300	300	0	300	300	300	0	300
	Al	Fe	Al/Fe					
样品体积(μL)	10	10	信号方式:峰面积					
波长(nm)	309.3	248.3	塞曼背景校正					
狭缝(nm)	0.7	0.2	灯电流:25mA					

(二)微波炉消解-石墨炉原子吸收光谱法测定骨中铝[29]

本法采用浓 HNO_3 在密闭容器中微波消解骨样，以含 1%(V/V)HNO_3 和 1.0g/L　Ca(修饰剂，以硝酸钙形式加入)的铝标准溶液制作校正曲线，电热原子吸收法测定骨样中 Al，获得了准确、精密的结果。检出限(3σ)0.023μg/g，对 Al 浓度为 10μg/L 水平的消解液，日内精度 RSD=0.8%，日间精度 RSD=6.8%($n=10$)，回收率 99.0%~99.6%。

仪器及工作参数：MDS-81D 型微波炉用于消解骨样，PE 产 Z 5100 原子吸收光谱仪，带有横向 Zeeman 效应背景校正系统的 HGA 石墨炉程序系统、AS-60 自动进样器，热解石墨 L'vov 平台放于热解涂层石墨管中。测定骨消解液中 Al 的升温程序见表 7-2-9。

骨样消解和测定：骨样用去离子水洗净后，浸泡于甲醇-乙醚(1+1)中过夜脱脂。脱脂后骨样在 -70℃ 冻干和贮存。用金刚石盘锯切割，称重(约 0.5g)骨样于 120mL 聚四氟乙烯罐中，加入 10mL 浓 HNO_3，盖盖，按表 7-2-10程序消解后测定。校正曲线法定量。

表 7-2-9 石墨炉升温程序

（注入体积 10μL，温度 100℃）

	干燥	热解	原子化	清洗
温度(℃)	230	1 400	2 400	2 650
斜坡(s)	2	3	0	1
保持(s)	30	20	4	10
氩气流速(mL/min)	300	300	0	300

表 7-2-10 微波炉消解骨样程序

（最大功率 650W）

步骤	1	2	3	4	5
功率(%)	35	50	75	75	75
时间(min)	10	10	10	20	20
泄压时间(min)	20	20	40	60	80

(三)电感耦合等离子体-原子发射光谱法和电感耦合等离子体-质谱法测定人骨中 Al、Sr 和 B 等

Roberts 等[30]曾用 ICP-AES 法测定 B, Ca, Fe, P, K, Mg, Zn 和 Na, 同时用 ICP-MS 法测定 Al, Pb, Sr 和 Ba, 对比研究了骨质疏松、骨断裂病人骨样中上述元素的变化。

仪器及工作条件：ARL 3560 型 ICP-AES 仪，Meinhard 雾化器；VG PQ2 型 ICP-MS 仪，Meinhard 雾化器，Schott 玻璃雾化室，使用^{27}Al, ^{138}Ba, ^{208}Pb 和^{88}Sr 同位素，^{115}In 作为内标。ICP-AES(ICP-MS)典型的操作条件是：正向功率 1.1(1.4)kW，冷却气 12(14)L/min，辅助气 0.8(0.6)L/min，雾化气 1.0(0.8)L/min，试液提升量 2(1) mL/min。

骨样 1×1×0.3cm，约 100mg，浸于 10mL(100 倍骨样体积)温热 H_2O_2 中 4h，超声浴中超声 5～10min，先用少量水继而用无水乙醇洗涤，以除去所有的残余组织和脂肪。洗净后的骨样在 85℃ 干燥至恒重，记录干重。然后在 5.0mL 浓 HCl 和浓 HNO_3(1∶1, V/V)中 90℃ 消解 1h，继续加热蒸发至约 1mL 时，冷却，用水冲稀至 10mL，根据骨样中各元素含量再适当稀释，如对 Al 和 B 需进一步稀释 4 倍，对 Sr 需进一步稀释至 10 倍后，分别用 ICP-AES 或 ICP-MS 测定，ICP-AES 和 ICP-MS 的工作曲线范围分别为 0～10(100)mg/L 和 0～100μg/L，单点标准加入标准分别为 10mg/L 和 50μg/L。各元素检出限(μg/g 干骨)分别是 Al 0.5, B 2.0, Ba 0.1, Ca 2.0, Fe 0.5, K 15, Mg 5.0, Na 2.0, P 10, Pb 0.2, Sr 0.1 和 Zn 0.5。

(四)电感耦合等离子体-原子发射光谱法同时测定牙石中 Al 等含量[31]

王松君等曾用 ICP-AES 法测定了人牙石、人发、血液和唾液中 Al, Fe, Ca, Mg, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, B, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sr, Ti, V 和 Zn 共 19 种元素含量。测得牙石中 Al 含量为 62μg/g，加标回收率 94%，相对标准偏差为(n = 10)1.0%。牙石中 Ca, P 等高含量元素对样品中微量元素的测定无显著影响，其它元素间谱线的干扰，用干扰校正系数由计算机自动校正。

0.2g 牙石于聚四氟乙烯坩埚中，加入 1mL $HClO_4$ 和 5mL HNO_3，加盖放置过夜。取下坩埚盖低温(约 100℃)电热板缓缓加热消化，待呈清澈透明、无残渣后，升温至 160～180℃，继续消解、蒸发，直到样品溶液所剩约 1mL 时取下冷却，用去离子水转移定容至 10mL 后测定。测定所用仪器工作参数见第八节四(三)。

六、其它生物样品中铝的测定

(一)铬变酸无萃取荧光光度法测定胆结石中微量铝[32]

pH 4.1～4.7 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中，铬变酸(1, 8-二羟萘-3, 6-二磺酸)能与 Al^{3+} 形成 2∶3 的荧光性配合物，$\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ = 360/390nm。荧光强度在 30min 内达到稳定并能保持 48h, Al 浓度在 1～300ng/mL 范围内与荧光强度呈良好线性关系。大量存在的 60 多种阳离子、阴离子和络合剂(酒石酸盐、草酸盐、磷酸盐、硫脲和 SCN^- 等)不干扰 Al 的测定。据此建立的荧光分析法已用于生物、环境和某些 Al 标准参考物的测定。该法有很好的准确度和精密度，对 10ng/mL 铝样的 11 次测定，其标准偏差为 ±0.001。

胆结石中 Al 的测定：0.15g 样品于石英烧杯中，加浓 HNO_3 进行消解直至溶液变为无色，加 2mL 1∶1 H_2SO_4，小心加热蒸发至浓烈白烟，冷却至室温。残渣用去离子水浸溶并转移到 50mL 容量瓶中，以水定容。移取此溶液 0.1～0.3mL 到 10mL 容量瓶中，继之加入 0.4mL 3.7×10^{-3}mol/L 的二水铬变酸二钠盐水溶液和 1.5mL pH 4.3 的 HAc-NaAc 缓冲溶液，以水定容。室温放置 30min 后，λ_{ex} = 360nm，测定 λ_{em} = 390nm 处的荧光强度。同时，做空白试验和以 $AlK(SO_4)_2\cdot12H_2O$ 的稀 H_2SO_4 溶液作标准制定工作曲线后定量。

(二)石墨炉原子吸收光谱法测定动物(鼠)各组织中 Al[33]

除骨外各组织样品均用 1∶1 HNO_3 在 250℃ 电热板消解至近干，残渣溶于水并稀至 2mL，贮存于无铝聚苯乙

烯管中4℃保存；骨样先用浓 HNO_3 处理过夜后，再在250℃加热消解至得到清澈的黄色溶液，蒸近干，H_2O 溶解并稀至10mL，4℃保存。所得消解液和血清样在ETAAS测定前均用等体积1% $NH_4H_2PO_4$ 水溶液稀释，使其吸光度≥0.3。测定线309.3nm，标准加入法定量。检出限3～58ng/g湿组织，对6.8μg/L和125.3μg/L的Al血清样，其隔日精密度分别为8.9%和2.4%。$NH_4H_2PO_4$ 作化学修饰剂不仅可使Al在1 400℃无损失，且能以 NH_4Cl 形式除去 Cl^-。测定时各条件参数见表7-2-11。

表 7-2-11　AAS 测定参数

血清				其它组织			
炉温（℃）	t/s		Ar流速（mL/min）	炉温（℃）	t/s		Ar流速（mL/min）
	斜坡	保持			斜坡	保持	
120	1	40	300	250	20	10	300
140	40	1	300	1 200	1	20	300
550	1	20	50（代用气 O_2）	20	1	20	10
800	30	1	300	2 650	0	3	0
1 200	1	20	300	2 700	1	3	50
20	1	20	10	20	1	15	300
2 650	0	4	0				
2 670	1	3	50				
20	1	15	300				

波长：309.3nm；　　灯电流：20mA；　信号方式：峰面积；

带宽：0.7nm；　　样品体积：10μL；　积分时间：3s

（三）高效液相色谱-石墨炉原子吸收光谱研究Al、Fe与蛋白的结合及形态

Van Landeghem等提出[34]用带在线金属清除器的HPLC-ETAAS联用技术来分离血清中蛋白和测定有机或无机的金属（如Al，Fe）化合物，其联用流程及仪器参数见图7-1、表7-2-12和表7-2-13。其中，邻近注入阀处安装了一个金属清洗器（ODS柱），以清除来自试剂及HPLC系统本身所带的金属离子的影响。

表 7-2-12　HPLC 条件

项　目	条　件
金属清除器	稳定键合的ODS柱（50×5.0mm i.d.）
分析柱	TSK DEAE-5PW（100×7.5mm i.d.）
保护柱	TSK DEAE-5PW（50×5.0mm i.d.）
注入体积	100μL（Al浓度低时可注入200μL）
流速	1.0mL/min
梯度洗脱	25min从0.05mol/L Tris-HCl（pH 9.2）到0.05mol/L Tris/NaCl线性梯度洗脱
检测器	220nm处的UV吸收
馏分体积	1mL

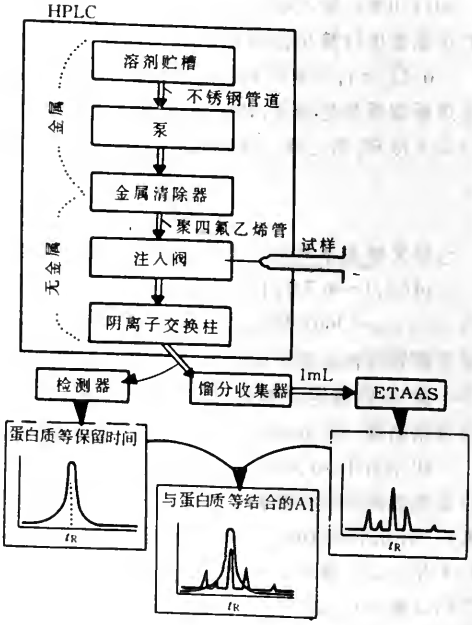


图7-1　HPLC-ETAAS联用技术测定血清Al和Fe的流程图

表 7-2-13 测定 Al 和 Fe 时 Zeeman-3030 的仪器参数

步骤	温度 (℃)	时间(s)		内气流速 (mL/min)	信号读出
		斜坡	保持		
1(Fe)	110	10	45	300	-
2	1 200	5	30	300	-
3	2 400	0	5	0	+
4	2 700	1	3	300	-
1(Al)	120(110)	10(20)	45(50)	300	-
2	200(130)	30(15)	10(15)	300	-
3	700(150)	10(15)	1(10)	300	-
4	1 600(1600)	20(30)	10(5)	300	-
5	2 500(2600)	0(0)	4(4)	20	+
6	2 700(2700)	1(1)	3(3)	300	-

(四)吸附溶出伏安法测定血清制品中痕量铝[35]

100μL 或 500μL γ-球朊、白朊、生物球朊等血清制品(视含 Al 量而定)放入 15mL 以上的石英坩埚中,先加入 1mL 浓 HNO_3 和 500μL $HClO_4$ 消解,继之加入 500μL 30% H_2O_2 消解直至完全,大约耗时 2.5h。白色残渣溶于 10mL 去离子水,继之加入 200μL 浓度为 2mol/L,pH 4.2 的醋酸盐缓冲溶液和 100μL 1×10^{-3}mol/L Calmagite (1-(1-羟基-4-甲基-苯偶氮)-2-萘酚-4-磺酸)溶液。90℃ 加热 10min 后冷却,将石英坩埚放入极谱池(PA-4 型极谱分析仪,由悬汞电极、饱和甘汞电极和 Pt 丝组成三电极系统),在悬汞电极上于 -0.24V 处,搅拌下吸附富集 Al-Calmagite 络合物 15～30s,继而在 -0.24～-0.90V 范围内,以 20mV/s 速率扫描,并记录该络合物在 -0.42V 的还原峰,双标准加入法定量。经标准参考物检验,本法与石墨炉原子吸收法结果相符。本法可用于透析液中铝的测定[36]。

(五)荧光光度法测定土壤萃取物中痕量铝[37]

本法基于醋酸铵萃取,亚铁氰化钾作掩蔽剂,试剂水杨醛皮考啉腙(SAPH)与 Al^{3+} 形成 1:3 的蓝绿色荧光性配合物,测定农业土壤中痕量可交换铝。灵敏度 0.42ng/g,萃取液中 Al 浓度低至 2μg/L 时仍能获得相对满意的准确度和精密度。为避免玻璃器皿中 Al 的溶出影响,实验中所有容器均为聚乙烯或聚氯乙烯制作。

准确称取约 10g 土壤湿样,加入 33mL 1mol/L NH_4Ac(pH 7),搅拌萃取 5min。分离萃取液,重复萃取两次。萃取液定量转入 100mL 容量瓶中,用 NH_4Ac 溶液定容,摇匀备用。分取铝标准溶液于 25mL 容量瓶中(Al 含量分别为 0,0.25,0.5,0.75 和 1.0μg,Al 标准液由 $Al(NO_3)_3$ 配制而成,当日用水稀释),依次各加入 0.5mL 萃取液,20mg/L 亚铁氰化钾化溶液 0.5mL,pH 5.5 的 HAc-NaAc 缓冲溶液 5mL,0.012 5%(W/V)SAPH 乙醇溶液 10mL,去离子水定容。25min 后在 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}=384/468$nm 处对试剂空白测定荧光强度。由荧光强度-铝含量图的截距计算土壤中铝含量。

第三节 痕量砷的测定

一、引 言

砷(As)属第四周期Ⅴ族元素,原子量 74.9216,价电子层结构为 $4s^2$、$4p^3$,主要的氧化态为 +3 和 +5。最常见的化合物为 AsH_3(胂)、As_2O_5、As_2O_3 及对应的水化物砷酸 H_3AsO_4 和亚砷酸 H_3AsO_3。

仅管 As 在地壳中的含量仅约为 $5\times10^{-4}\%$，但遍布岩石、土壤、大气及水环境领域，所以在环境和所有生物体中都可检出以不同形态存在的砷。动物组织和体液中 As 含量显著地受砷摄入量、动物的种属和器官的影响，还可能受年龄的影响，所以有关测试结果的统计值亦不尽相同。据报道，人体总含砷量约为 14～21mg，约占体重的 2×10^{-5}～$3\times10^{-5}\%$。成人肌肉的含砷量为 0.04～0.09μg/g（干重）；血中为 0.0～0.59μg/g（另有 0.01～0.64μg/g，0～0.37μg/g 等报道）；肺中为 0.08～0.17μg/g（鲜重），肝中为 0.09～0.30μg/g（鲜重）；牙齿的平均含砷量约为 0.06μg/g，而人牙珐琅质中含砷量为 0.001～0.008μg/g。皮肤、指甲和头发的含砷量一般较其它组织丰富，有报道称分别为 0.12，0.36 和 0.65μg/g。另有报道称，指甲的正常含砷量是 0.4～1.1μg/g，一般不接触砷的人，发砷水平约 0.15μg/g。人的毛发和指甲的含砷量相当重要，因为具有诊断砷中毒的价值，据称当发砷大于 3μg/g 时，表明有砷中毒的可能。近年文献[38]对若干国家正常人体发样中 18 种微量元素的浓度作过统计报道，其中砷的浓度范围列于表 7-3-1。

表 7-3-1　若干国家健康人体发砷浓度范围[38]

国家	意大利	英国	美国	日本	新西兰	保加利亚
浓度（μg/g 干重）	0.002～0.851	0.10～2.41	1.0	1～2.7	0.279～1.05	0.037～0.625

关于砷的测定，必需注意如下问题：其一，由于砷以不同形式存在于自然界和生物组织中（图 7-2 列出了某些重要的砷化物），不同形态砷的环境效应和生理效应不同，在很大程度上影响生物体对砷的吸收、存留、排泄以及在体内的代谢过程。因此，除要求测量砷的总量外，常常还需要测定砷的不同形态，这是当今砷分析化学发展的方向之一；其二，生物试样中，砷以结合形式存在，需要将有机物破坏后才能进行测定，对含砷试样进行消解处理时，要特别注意砷的损失。同时，因生物组织、环境等试样中砷含量多处于 μg/g～ng/g 级，在对试样进行消解处理后，砷的分离和富集操作常常成为测定成败的关键。

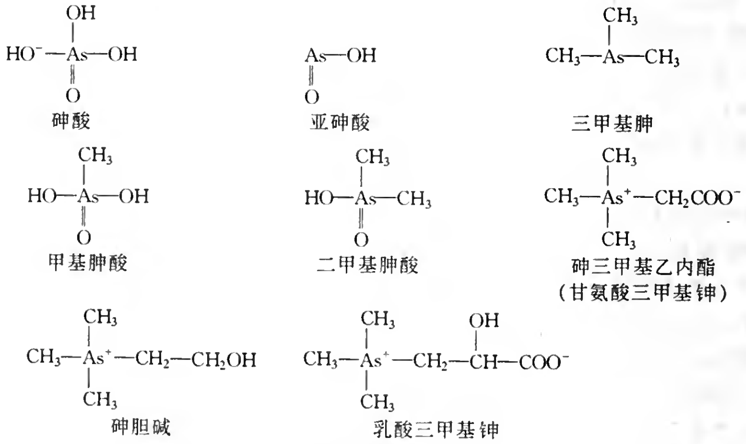


图 7-2　某些重要的砷化物

含砷试样的消解处理分干法和湿法两大类。干法中的硝酸镁灰化法和湿法中的硝酸-硫酸-高氯酸消解法最为常用[39]。

硝酸镁灰化法：0.5～2g 固体试样或 2mL 血样移入瓷皿中，以 2mL 5% $Mg(NO_3)_2$ 溶液浸湿试样。60℃烘箱中干燥 12h 后放入 550℃电炉中灰化 6h。冷却至室温，加 10mol/L 盐酸使灰化物完全溶解，然后按需要，选择分离富集和测定方法。对生物、血液样品，该消解法砷的回收率可达 98%～100%。

硝酸-硫酸-高氯酸消解法：0.25～2g 试样置入无砷硼硅玻璃烧杯中，加入 10mL 浓硝酸，混合。170～220℃电热板上消解，激烈反应约 30min 后，取下冷却。补加 3mL 浓 HNO_3，2.5mL 浓 H_2SO_4 和 5mL $HClO_4$，再在 300～380℃电热板上加热消解至溶液呈棕色（约需 1～1.5h），立即补加 1mL 浓 HNO_3，继续加热。必要时重复补加几次硝酸，直至溶液呈无色或淡黄色为止，最后蒸发至约 1mL。其后按需要选择分离富集或测定方法。实验证明，

此消解法精密度高、准确度好，即使消解含高浓度氯化物的试样，亦不会造成砷的明显损失，是湿法处理试样的首选方法。

砷的分离和富集方法较多，有萃取分离法、砷化氢分离法、离子交换法、浮选分离法、巯基棉分离法、共沉淀分离法等，应用最为普遍的是萃取和砷化氢分离法。分离后的砷，常可用分光光度法、极谱法、原子吸收光谱法直接测定。

砷的萃取分离又可分为直接溶剂萃取和有机螯合物萃取两大类。直接溶剂萃取法中，最重要和应用广泛的是砷作为卤化物形式的溶剂萃取，例如硫酸-碘化钾、盐酸-溴化钾和盐酸-氯化物等萃取体系。

硫酸-碘化钾萃取体系：AsO_4^{3-} 首先与 I^- 反应，生成的 AsI_3 极易被苯(CCl_4 等)萃取，继而可用水将 AsI_3 反萃至水相后测定，有关反应是

$$AsO_4^{3-} + 5I^- + 8H^+ = AsI_3 + I_2 + 4H_2O$$

$$AsI_3 + H_2O = AsO_3^{3-} + 3HI + 3H^+$$

当 KI 浓度为 0.5mol/L、H_2SO_4 浓度大于 3.5mol/L 时，苯的一次萃取率就几乎是定量的。由于 PO_4^{3-}、SiO_3^{2-} 不与 I^- 反应，此法是测砷(如钼蓝光度法)前消除磷、硅干扰的最有效方法。亦有人提出，用 CCl_4 萃取 AsI_3 的速度更快、效果更好。

盐酸-溴化钾萃取体系：在含 KBr 的盐酸溶液中，以 CuCl 还原 As(Ⅴ)为 As(Ⅲ)，进而用苯定量萃取。最适条件是，在含砷的、盐酸浓度为 10mol/L 的 30mL 试样中，以 1g CuCl 作还原剂、0.5g KBr 起诱导反应，用 20mL 苯萃取两次，反萃时用 10mL 水反萃两次。

砷化氢分离法中常用的有硼氢化钾(钠)还原法和无砷锌还原法。前者效果更好，应用更普遍。其原理是：微酸性溶液中，KBH_4 可将 As(Ⅲ)快速、定量地还原为挥发性的 AsH_3，从而实现与基体的分离

$$As^{3+} + 3BH_4^- + 9H_2O = AsH_3\uparrow + 3B(OH)_3 + 9H_2\uparrow$$

BH_4^- 不仅能还原无机砷，亦能还原有机砷。利用不同形态砷的还原性差异和控制不同的 pH 条件，不仅可实现砷与其它元素的分离，还能实现不同形态砷的分离和测定(参见表 7-3-2)。例如，在 pH0～10 范围内，As(Ⅲ)均能定量还原为 AsH_3，而 As(Ⅴ)只有在 pH 1～2 才被还原，从而可在 pH 3～4 选择性地还原亚砷酸后，将酸度调节到 pH 1.5 还原砷酸而实现 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)的分别测定；又如，可在 pH 1～2 时还原甲基砷酸和二甲基次砷酸为对应的甲基胂和二甲基胂，所得气体在液氮下冷却，再利用沸点差异进行分离测定；再如，当亚砷酸和有机胂酸共存，而又要选择性还原亚砷酸时，则可在 pH 7～8 的 Tris 缓冲溶液中进行，既可定量还原亚砷酸而又不致还原其它的有机胂酸。

表 7-3-2　各种形态砷化合物的还原特性

砷化合物	pK_a	用硼氢化钠还原的适宜 pH 值	还原生成物沸点(℃)	
亚砷酸	9.23	0～10	AsH_3	−55
砷酸	2.25	1～2	AsH_3	−55
甲基胂酸	2.6	1～2	CH_3AsH_2	2
二甲基次胂酸	6.19	1～2	$(CH_3)_2AsH$	35.6
苯胂酸	3.59	1～4	$C_6H_5AsH_2$	148

二、人发中砷的测定

(一)电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定人发中 As、Al 等 18 种元素[38]

0.5g 不长于 1cm 的发样，用乙醚-丙酮(3+1，V/V)混合液连续搅拌下处理 10min，85℃干燥 1h。继之用 5% EDTA 水溶液处理 1h，重蒸水洗净。消解前在 85℃干燥 12h，称重后放入聚四氟乙烯消解罐中。加入 10mL 高纯浓 HNO_3 放置过夜，继之在微波炉中约 180W 消解 30min，约 240W 消解 30min，冷却 10min。加入 1mL H_2O_2 和 1mL HF，再在 300W 功率消解 30min，360W 功率消解 1h，冷却后定量转移到 20mL 聚丙烯试管中，用水定容后测定。仪器及工作参数见表 7-3-3。本法测定人发中 As、Al 等 18 种元素含量的结果与其它文献报告的测定结果同列于表 7-3-4。

表 7-3-3　ICP-AES 测定人发 18 种元素的仪器及工作参数

仪器参数：

Jobin-Yvon 32 型 ISA 仪和 VHR 38 型光谱仪。多色器焦距 0.5m，全息凹形光栅 3 600 线/mm，一阶线性色散 0.55nm/mm，光谱范围 170～410nm，9 通道。单色器焦距 1m，全息平面光栅 3 600 线/mm，一阶线性色散 0.27nm，理论分辨 504 000，光谱范围 170～470nm。带连续流动的 PS 型氢化物发生器系统；DuRR-JY 3848 型 HF 发生器，频率 56MHz，额定输出 2.2kW；INSA 可拆卸矩；计算机 IBM，JY3.5 软件

工作参数：

Ar 气流量，冷却气 16L/min，辅助气 0.6L/min，雾化气 0.6L/min；入射狭缝，50μm(多色器)和 40μm(单色器)；测量谱线，Al 396.2，As 193.7，Ca 317.9，Cd 226.5，Co 238.9，Cr 267.7，Cu 324.8，Fe 259.9，Mg 279.6，Mn 257.6，Mo 292.3，Ni 231.6，P 214.9，Pb 220.4，Se 196.0，Ti 336.1，V 292.4，Zn 213.9nm

表 7-3-4　不同国家健康人群头发中 18 种元素的测定结果

元素	浓度(μg/g 干重)						
	意大利（本法）	英国（方法 1）	美国（方法 2）	加拿大（方法 3）	日本（方法 4）	新西兰（方法 5）	保加利亚（方法 6）
Al	0.21～22.60	1.79～9.43	0.60～14	1～17	0.6～36	6.16～10.8	2.69～21.3
As	0.002～0.851	0.10～2.41	1.0	—	1～2.7	0.279～1.05	0.037～0.625
Ca	63.60～3 102	150～1 620	1～2 220	0.7～93.1	190～3 700	250～1 380	170～1 900
Cd	0.028～1.72	0.112～0.994	0.10～0.43	—	0.05～0.57	0.361～1.51	0.561～2.71
Co	0.024～16.2	0.012～0.198	0.20～0.23	—	0.13～0.49	0.041～0.098	0.032～0.166
Cr	0.030～11.3	0.026～1.88	0.20～0.41	—	0.20～0.77	0.560～1.92	0.205～1.02
Cu	1.69～279.6	4.57～19.41	6.5～18	4～245	6.0～69.1	3.42～8.12	7.21～19.4
Fe	3.54～215.6	5.17～38.68	4.0～15	—	5.5～87.4	18.45～52.80	12.94～96.4
Mg	0.32～137.5	30.37～81.65	0.06～160	—	14～567	73.45～149.3	25.32～128.9
Mn	0.03～7.59	0.208～3.98	0.06～0.36	0.03～3.72	0.06～4.51	0.573～1.68	0.201～4.30
Mo	0.025～6.90	0.027～0.169	—	—	0.20～0.59	0.102～0.212	0.010～0.066
Ni	0.027～10.02	0.44～7.10	0.40～1.3	—	0.17～3.0	1.62～4.52	0.55～3.59
P	18.20～511.7	—	110～190	—	115～250	—	—
Pb	0.530～31.10	—	2.0～4.0	—	1.4～18.0	—	—
Se	0.049～9.79	0.340～2.83	1.0～1.4	0.24～87.54	1.0～4.9	0.233～1.05	0.418～2.45
Ti	0.041～13.0	1.11～8.93	—	—	—	1.42～8.39	2.15～5.84
V	0.030～22.91	0.011～0.080	—	0.005～0.564	0.16～0.88	0.019～0.080	0.012～0.360
Zn	23.8～476.8	141.9～259.6	120～220	108～357	72～327	157.6～293.2	143.8～284.4

1　Ward, N. I. Personal communication.

2　Data supplied by Mineral Lab, U. S. A.

3　Ryan, D. E.; Holzbecher, J.; Stuart, D. C. *Clin. Chem*. 1978, 24, 1996～2000.

4　Kamakura, M. *Jap. J. Hyg*., 1983, 32, 823～838.

5　Ward, N. I. Conf. New Zealand Trace Elem. Group, Massey University, Palmerston North, New Zealand, Aug. 7～8, 1986.

6　Ward, N. I.; Spyrou, N. M.; Damyanova, A. A. *J. Radioanal. Nucl. Chem*. 1987, 116, 125～135.

(二)催化极谱法测定毛发、血液中砷[40]

一定浓度碲存在下，在 NH_4I-H_2SO_4 支持电解质中，As(Ⅲ)有一个很灵敏的吸附催化波。少量动物胶的存在可使波峰对称性和稳定性增强，峰电流亦略有升高，适量乙醇的存在有利于减小温度对峰电流的影响。整个电极

反应-化学反应-电极反应循环可简述为

$$As(Ⅲ) \longrightarrow AsH_3$$

$$AsH_3 + 3HIO \longrightarrow H_3AsO_3 + 3HI$$

$$2I_2 + H_2O \longrightarrow HIO + H^+ + 3I^-$$

洗净、烘干后的发样或 1～2mL 血样于 100mL 无砷硼硅酸玻璃烧杯中，加 4mL 1∶1 H_2SO_4，10mL 浓 HNO_3，盖上表皿缓缓加热消解试样。去盖，蒸至冒 SO_3 白烟，冷却。再加入 3mL 1∶1 H_2SO_4 和 3mL $HClO_4$，继续加热消解试样，并蒸至冒 SO_3 白烟和溶液体积约 1mL 时取下冷却。用 10mL 水定量转移至 25mL 容量瓶中，加 2mL 2∶1 H_2SO_4，冷却至室温，加入 3mL 乙醇，1.5mL 4mol/L 碘化铵溶液，摇匀，加 0.10mg/mL Te^{4+} 溶液 1.5mL 和 6 滴 0.1% 的动物胶水溶液，水定容，25±2℃ 保温，在 JP-1 型示波极谱仪上，由滴汞电极、饱和甘汞电极、铂丝电极组成的三电极系统，于 −0.4V 处开始导数扫描，测定砷的峰电流。同时做空白和标准，工作曲线定量。本法可测定 10^{-9}级的砷。

三、体液中砷的测定

(一)石墨炉原子吸收光谱法直接测定血清中砷[41]

本法采用涂锆石墨管，以钯作基体改进剂，在 Triton X-100 存在下直接测定血清中砷。方法检出限 6.37ng/mL，线性范围 50～600ng/mL。对 350ng/mL 标准砷血清样 11 次测定，相对标准偏差 1.79%，回收率 96.8%～103.2%。Zn^{2+}，Cu^{2+}，Fe^{3+}，Ca^{2+}，Mg^{2+}，Na^+，K^+，Pb^{2+}，Cd^{2+}，Cr^{3+}，Se^{4+}，Cl^-，SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 等共存元素含量为砷含量(50ng/mL)的 10 000～70 000 倍时，不干扰测定。

步骤：200μL 试样(或标准)于 1mL 试样杯中，加入钯基体改进剂和 Triton X-100，稀释至 450μL，使其浓度分别为 100mg/L 和 0.1%(V/V)，摇匀后进样测量，进样体积 20μL。同样条件(表 7-3-5)测定试剂空白。涂锆石墨管是通过每次向石墨管注入 1.000g/L 的锆溶液 20μL，并按测定砷的原子化程序处理来制备的，涂锆次数 13 次。

表 7-3-5　石墨炉升温程序

升温程序		温度(℃)	时间(s)
干燥	斜坡	40～130	25
	保持	130	15
灰化	斜坡	130～1 200	15
	保持	1 200	20
原子化		2 800	4
清除		2 900	3

(二)氢化物发生原子吸收光谱法测定血清和细胞中总砷[42]

血清或压紧细胞经混合酸消解、稀释后，由流动注射系统产生的 AsH_3 在 Ar 载带下进行原子吸收光谱测定。本法已用于对比研究正常人群和肾衰竭病人血清和压紧细胞中砷含量水平，发现肾衰病人血清和压紧细胞中砷浓度分别是正常人群的 3 倍和两倍，同时发现临床高肌酸肝、脲和尿蛋白病人的血清和压紧细胞中含砷水平比临床这些指标较低的病人的含砷水平要高，表明了慢性肾衰程度与血清的压紧细胞含砷水平间存在某种关系。本法检出限 0.031μgAs/L。

仪器及工作参数：氢化物发生原子吸收光谱法测砷的管路见图 7-3。PE4100ZL 原子吸收光谱仪，砷无极放电灯工作电流 380mA，狭缝 0.7nm，波长 193.7nm；FIAS 200 流动注射系统用于 AsH_3 发生，T 形石英管用于 900℃ 测定砷。0.5% $NaBH_4$ 每日用 0.05% NaOH 溶液新配，消解用混合酸为 65% HNO_3，70% $HClO_4$ 和 96% HSO_4 按 7∶2∶1体积比配制。

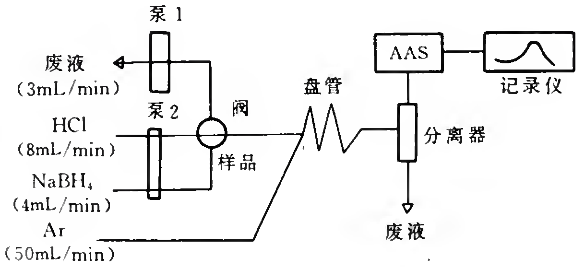


图 7-3　流动注射-氢化物发生-原子吸收光谱法测砷管路

步骤：血样凝结后，3 000r/min 离心分离血清和细胞，并于 −20℃ 贮存，所有操作在 100 级无尘室中进行。1.0mL 或 1.0g 细胞于高纯石英容器中，加入 3mL 混合酸，200℃ 加热 1～2h，消解、蒸发至近干。加入 1.0mL 32% HCl 和 1.0mL KI(10%)-抗坏血酸

(5%)溶液，用高纯水稀至 10mL(稀释倍数因含砷水平而定)，室温放置 45min 以确保 As(Ⅴ)定量还原为 As(Ⅲ)后测定。500μL 此消解液注入 10% HCl 载流中，后来与连续流动的 $NaBH_4$ 溶液相遇，生成的 AsH_3 在气液分离器分离并在 Ar 气载带下进入 T 形石英管测定。峰高定量，三次测定结果扣除试剂空白后用于结果计算，冻干血清参考样用于质量控制。

(三)流动注射-在线酸消解预还原-氢化物发生-原子吸收光谱法测定血清中砷[43]

0.5mL 血清与 1mL 2mol/L HNO_3 及 0.2mol/L $HClO_4$ 混合，水载流到微波炉，在 300W 并用一限流器增压至 6bar 进行消解后，冷却。用煮沸的含 0.6%L-半胱氨酸的 0.5mol/L HCl 溶液还原 As(Ⅴ)为 As(Ⅲ)，水(载流 2)将此溶液输送到还原器，此处盛有 0.05% NaOH 配制的含 2% $NaBH_4$ 和 1%防沫剂溶液并配制有气液分离器，分离出的 AsH_3 在原子吸收光谱仪上于 193.7nm 处进行测定，峰面积定量。砷浓度在 30μg/L 范围内与峰面积呈线性关系，检出限 0.25μg/L。对 10μg/L As(Ⅴ)溶液测定 11 次，RSD = 2.8%，10μg/L As(Ⅴ)标准加入回收率 98%。采样频率 7～10 次/小时，其管路示意见图 7-4。

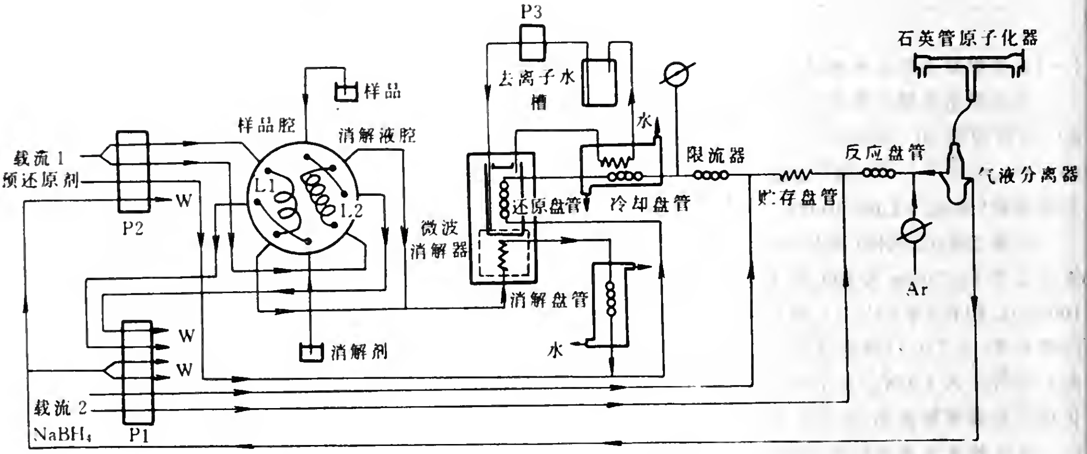


图 7-4 流动注射在线酸消解-预还原氢化物发生原子吸收光谱测砷流路

(四)石墨炉原子吸收光谱法测定尿中 As 等挥发性元素[44]

本法以 Pd + W + NH_4NO_3 或 W + NH_4NO_3 作化学修饰剂测定尿样中 As, Sb, Tl, Bi, Pb 和 Cd 等挥发性元素。相对误差和相对标准偏差均<10%，回收率 96%～108%。

仪器及工作参数：PE-3030 原子吸收光谱仪，HGA-500 原子化器，氘背景校正器，无极放电灯，As-40 自动进样器，未涂层石墨管。进样体积 20μL。标准加入法峰高定量。升温程序见表 7-3-6。

表 7-3-6 测 As 时的升温程序

步骤	温度(℃)	斜坡 + 保持时间(s)	Ar 流速(mL/min)	步骤	温度(℃)	斜坡 + 保持时间(s)	Ar 流速(mL/min)
1	120	1 + 5	300	5	300	1 + 2	300
2	200	1 + 5	300	6	2 400②	1 + 2	0
3	360	1 + 5	300	7	2 600	1 + 2	300
4	1 200①	1 + 5	300				

①对 Cd 550, Bi 1 000, Pb 和 Tl 1 100, Sb1 400℃。

②对 Cd 1 600, Bi 和 Tl 2 000, Pb 2 200, Sb 2 400℃。

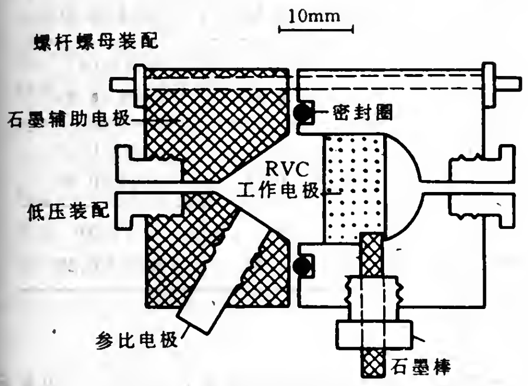
样品制备和测定：尿样按 1 + 4(对 As, Bi, Pb, Sb 和 Tl)或 1 + 9(对 Cd)用化学修饰剂溶液稀释后测定。尿样稀释液中修饰剂各成分浓度分别是：对 As, Sb 和 Tl 为 20μg Pd + 20μgW + 200μg NH_4NO_3；对 Bi 和 Pb 为 4μg Pb + 20μgW + 200μg NH_4NO_3；对 Cd 为 20μgW + 200μg NH_4NO_3(以升计)。

(五)氩-氢火焰原子吸收法测定粪便和尿中砷[45]

1～10g试样于瓷皿中，加入10mL灰化剂(由80g $Mg(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ + 10g MgO溶于200mL无砷去离子水配制而成)，混合，500℃干燥灰化，残渣溶于6mol/L盐酸，移入50mL容量瓶，用6mol/L盐酸定容，摇匀。分取含砷不少于0.1μg的此溶液于AsH_3发生器中，加入1.5mL 20% KI，加6mol/L HCl至体积为20mL，使As(Ⅴ)还原为As(Ⅲ)，再加入3% $NaBH_4$溶液3mL，反应30min，用辅助氩气将AsH_3导入氩-氢火焰中进行原子化，记录吸光度峰值，同时作试剂空白和标准。测定时的仪器参数为：灯电流10mA，波长193.7nm，燃烧头光束高8mm，火焰氩气流量6L/min，辅助氩气流量5L/min，氢气流量3L/min。

(六)在线阳极溶出-电感耦合等离子体-原子发射光谱(质谱)法测定尿中As(Ⅲ)和Se(Ⅳ)[46,47]

1mL尿样注入到0.1mol/L HNO_3液流中，As(Ⅲ)和Se(Ⅳ)在－0.5V和－0.3V(vs. Ag/AgCl)沉积在预镀Au的玻碳电极上后，分别在＋0.6V和＋1.1V溶出，所得在0.1mol/L HNO_3中的样品溶液直接送至ICP-AES或ICP-MS装置上测定。流通池和管路(图7-5)处于室温，电解质连续用He脱气。采用伏安法阳极溶出步骤，不仅提高了As的ICP-AES信号近十倍，且能克服高浓度氯化物的干扰。ICP-AES和ICP-MS对As、Se标准的回收率分别为102%、91%和94%～113%、92%～103%。



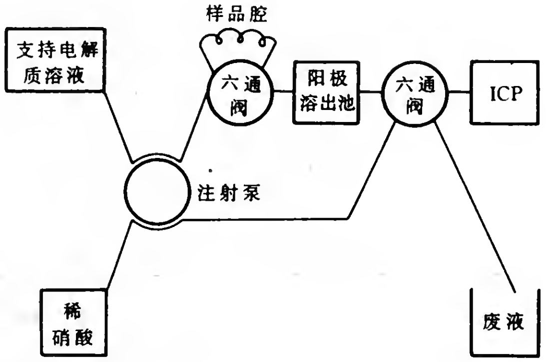


图7-5 在线阳极溶出-ICP-AES(ICP-MS)测砷

(a)带RVC(网状玻碳)工作电极的阳极溶出池；(b)流路图

四、脏器和软组织中砷的测定

(一)AsH_3分离-钼锑砷蓝光度法测定生物试样中微量砷[48]

试样经MgO＋$MgNO_3$灰化或酸解后，转入三角瓶AsH_3发生器内，调H_2SO_4浓度约为1.4～1.8mol/L，体积约30mL，加15%KI 2mL，摇匀，1min后加$SnCl_2$(40g $SnCl_2$溶于40mL浓HCl)溶液2mL，摇匀，至少放置15min，加入无砷锌粒5g，迅速塞上装有醋酸铅棉花导气管的瓶塞，使产生的AsH_3通入盛有3.6mL碘吸收液(0.127g I_2和0.4g KI溶于1L水)中，反应1h后取下吸收管。向吸收管中加入混合试剂(1g钼酸铵溶于50mL1∶3 H_2SO_4中，加入0.5%酒石酸锑钾水溶液10mL，水定容至100mL，摇匀备用，测定前将1.5g抗坏血酸溶于其中使用)0.4mL；摇匀，在高于20℃室温下反应30min后，以空白作参比，于840nm或720nm处测定吸光度。同时，用砷标准溶液制作工作曲线定量。砷量在0.25～20.0μg内与吸光度呈良好线性关系。本法亦可用于土壤中As的测定。

(二)肺癌患者肺组织内As、Cd、Ni、Se和Zn的测定[49]

肺癌肺样取自手术切除的肺组织(病灶旁远端的肺)，对照组样取无肺癌患者尸解“健康肺”，专人负责按统一方法取样，立即放入洁净塑料瓶－20℃保存。测定时从冰箱取出肺样后，融化，在85±5℃烘箱干燥48h，样品置玛瑙乳钵中研成均匀粉末。然后按待测元素要求，分别采用不同的方法进行消解和测定。As——HNO_3＋H_2SO_4(2＋3)，Se——H_2SO_4＋$Na_2MoO_4$$HClO_4$(1＋1＋4)，Zn，Ni和Cd——$HNO_3$＋$HClO_4$(10＋1)；PE703型原子吸收分光光度计，氢化法测As，火焰法测Zn，石墨炉测Ni及Cd。RF-501荧光分光光度计测Se。各元素的检测限分别

为(μg/mL)：As(0.003)，Ni(0.001)，Cd(0.014)，Se(0.002)，Zn(0.033)。具体测定方法见文献[50]。文献[49]曾用此法测定的结果，利用这5个元素的综合效应比值，探求肺癌发生率与是否吸烟、吸烟量、吸烟年限等的关系，初步显示有一定的规律性。

(三)质子激发X荧光法测定胎儿组织中砷等元素

童永彭等[51]用质子激发X荧光分析法测定了我国5个城市近50名流产胎儿(5～6月)的肝、脑、肾、肺和胃组织中As, Sr, K, Rb, Ca, Zn, Cu, Mn, Cr, Fe, Pb和Se共12种元素的含量。样品处理和测定方法参见本章第八节四(一)。该法测得各组织中As含量列于表7-3-7。

表7-3-7　胎儿各组织中As含量(μg/g干重)

	包头	北京	广州	昆明	上海
肝	$n=12$ 0.89 ± 0.27	$n=5$ 0.96 ± 0.47	$n=8$ 0.34 ± 0.12	$n=9$ 1.49 ± 0.54	$n=11$ 0.76 ± 0.34
脑	$n=12$ 0.98 ± 0.19	$n=5$ 1.20 ± 0.22	$n=8$ 0.92 ± 0.24	$n=9$ 0.66 ± 0.14	$n=12$ 1.34 ± 0.51
肾	$n=13$ 0.98 ± 0.10	$n=6$ 0.66 ± 0.35	$n=8$ 0.43 ± 0.11	$n=9$ 1.51 ± 0.56	$n=13$ 0.69 ± 0.23
肺	$n=13$ 0.76 ± 0.22	$n=6$ 0.77 ± 0.18	$n=8$ 0.62 ± 0.23	$n=9$ 0.83 ± 0.27	$n=11$ 1.24 ± 0.34
胃	$n=12$ 2.08 ± 0.38	$n=5$ 1.30 ± 0.65	$n=7$ 0.56 ± 0.29	$n=8$ 2.73 ± 1.32	$n=10$ 0.97 ± 0.28

五、砷的形态分析

如前所述，砷可以多种形态存在于自然界中，但有关砷的形态分析，目前则多限于As(Ⅲ)，As(Ⅴ)，一甲基胂(MMA)和二甲基胂(DMA)的分离和测定，其分离技术主要有氢化物法、溶剂萃取法、离子交换法和高效液相色谱法。分离后的测定则多见于AAS、ICP-AES法和极谱法。

(一)氢化物发生-冷阱捕获-色谱分离-原子吸收光谱联用技术测定水中砷的形态[52]

本法基于As(Ⅲ)在pH 5～6被KBH_4选择性地还原为AsH_3，而As(Ⅴ)、MMA、DMA在pH 1.5可被KBH_4分别还原为沸点不同的AsH_3(-55℃)、CH_3AsH_2(2℃)、$(CH_3)_2AsH$(35.6℃)，经冷阱捕集、升温，利用不同沸点实现色谱分离和原子吸收测定。联用装置的氢化物发生部分包括聚四氟乙烯反应器、不锈钢四通阀和聚四氟乙烯管道线等；色谱部分装填涂布有3% OV-101固定液的Chromosorb GAW-DMCS(粒径0.30～0.45mm)填料，柱内径4mm，有效柱长60cm，柱外缠电阻丝，由调压器控制升温；原子吸收分光光度计采用具有气体预混合室的石英原子化炉，炉温800～850℃，H_2和O_2流量分别为240～290mL/min和15～20mL/min，砷灯电流8mA，狭缝4nm；迁移线温度70～75℃，纸速4.0mm/min。测定步骤：100mL经0.45μm滤膜过滤的水样加入氢化物发生反应器中，加入9mol/L H_2SO_4 0.25mL调节体系pH在1.2左右，分离柱浸入液氮杜瓦瓶冷阱后，向反应器中缓慢加入4.0% KBH_4水溶液4.0mL，产生的AsH_3由300～330mL/min氮气载入色谱柱捕集4～5min，撤去冷阱，切换四通阀使氮气直接进入色谱柱，调变压器电压使分离柱缓慢升温，由记录仪上可顺序得到对应As(Ⅲ)+As(Ⅴ)⟶MMA⟶DMA的谱图。另取一份水样，用0.1mol/L的NaAc-HAc缓冲溶液代替硫酸调节体系的pH≈5，按上述操作单独测定As(Ⅲ)，由此可求得As(Ⅴ)量。实际水样中各砷形态含量由标准加入法求得。方法的检出限以As计分别为As(Ⅴ)0.51ng、As(Ⅲ)0.43ng、MMA 0.38ng、DMA 0.67ng。砷量在0～50ng范围与AAS信号呈良好线性关系。本法可用于江、湖、河、海及地下水中上述4种砷形态的测定。

(二)液相色谱-紫外光氧化-氢化物发生-电感耦合等离子体-原子发射光谱联用技术测定水中砷的形态[53]

本LC-UV-HG-ICP-AES联用技术可用于水中砷胆碱、偶砷基甜菜碱、亚砷酸盐、二甲基胂酸盐、甲基胂酸盐和砷酸盐的测定，其流程如图7-6所示。

100μL 样品溶液注入 Hamilton PRPX-100 (10μm) 柱，流动相 A(Na_2HPO_4-NaH_2PO_4, 20mmol/L, pH 5.55)和 B(Na_2HPO_4-NaH_2PO_4, 100mmol/L, pH5.75)按如下程序以 1mL/min 流速进行梯度洗脱：100% A 2min, 0.1min 内降至 50% A，保持 3min，再在 0.1min 内变为 100% A，保持 7min。流出液与 3% $K_2S_2O_8$ 的 NaOH(3%)水溶液混合后进入光反应器中的聚四氟乙烯管，在低压汞灯(254nm)下有效照射 40s 进行光氧化反应后，通入氢化物发生系统，生成的 AsH_3 经气液分离后用 Ar ICP-AES 在 193.396nm 处检测。为分别测定亚砷酸盐时，光反应器光源关闭。以 As 计的各形态检出限分别为(μg/L)：砷胆碱 6.1，偶砷基甜菜碱 7.9，亚砷酸盐 2.6，二甲基胂酸盐 9.8，甲基胂酸盐 13.0，砷酸盐 9.6。

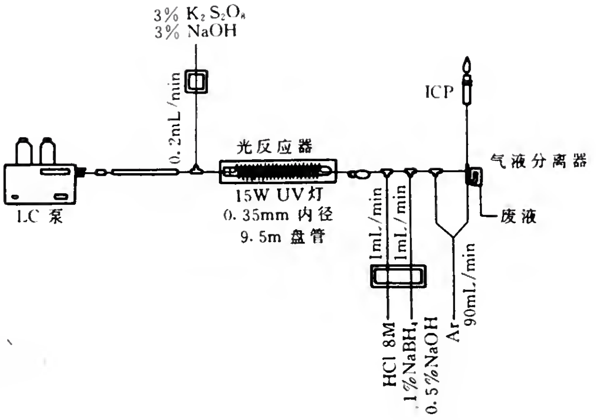


图 7-6　LC-UV-HG-ICP-AES 联用技术测砷形态流路

(三)树脂快速静态分离-溶剂萃取-石墨炉原子吸收法测定植物和水中 4 种形态砷[54]

本法采用国产 717# 强碱性阴离子树脂和 732# 强酸型阳离子树脂在同一份溶液中分离出 As(Ⅲ), DMA 和 As(Ⅴ) + MMA，另取溶液萃取分离出 MMA。分离后的各组分溶液用塞曼 GFAAS 法，以 Pd 为基体改进剂进行测量，As(Ⅴ)由 As(Ⅴ) + MMA 扣除 MMA 求得。对 As(Ⅲ), As(Ⅴ) + MMA、MMA 和总 As 的回收率分别是 107%, 86%, 94%, 92% 和 96%，对 As(Ⅲ), As(Ⅳ), As(Ⅴ), MMA, DMA 和总砷的检出限分别是 0.94, 0.89, 0.94, 0.26(富集 4 倍)和 0.90μg/L。分析流程及测量条件见图 7-7 和表 7-3-8 和 7-3-9。

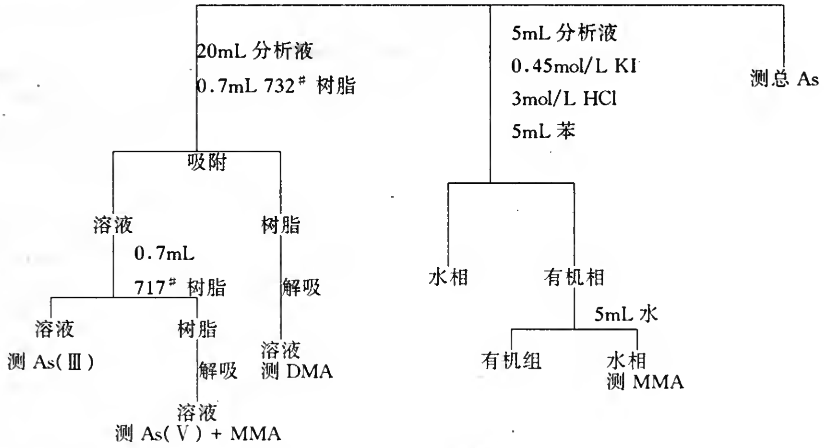


图 7-7　As 形态的测定流程

表 7-3-8　吸附和解吸条件

吸附			解吸		
树脂(0.7mL)	732#	717#	树脂(0.7mL)	732#	717#
化合物	DMA	As(Ⅴ) + MMA	化合物	DMA	As(Ⅴ) + MMA
溶液 pH	≥1	3.5～7.0	解吸试剂	NH_4Ac	HNO_3
吸附时间(min)	5		解吸液浓度(mol/L)	0.3	
溶液体积(mL)	2～20		解吸液体积(mL)	5.0	2.5+2.5
砷量(μg)	0.01～0.2		解吸时间(min)	5	5+5

表 7-3-9　塞曼 GFAAS(日立 Z-1800)测定参数

升温程序	温度(℃)	斜坡时间(s)	保持时间(s)	其它参数	
干燥	80	15	0	分析波长	193.7nm
	120	0	5	狭缝	2.6nm
灰化	900	15	10	灯电流	8.0mA
原子化	2 700	0	7	进样量	20μL
净化	2 800	0	3	记录信号	A.s

(四)液相色谱分离-在线 UV 光氧化消解-氢化物发生-原子吸收光谱法测定尿毒症病人血清砷的形态[55]

本联用技术可在 10min 内完成人血清中甲基砷酸(MMA)、二甲基砷酸(DMA)、偶砷基甜菜碱(AsB)和偶砷基胆碱(AsC)四种形体砷的测定，检测限依次分别为 1.0、1.3、1.5 和 1.4μg/L。用于慢性肾衰竭的病人血清测定，仅仅明显检出 AsB 和 DMA，主要含砷形体为 AsB，无 MMA，AsC 和无机砷检出。

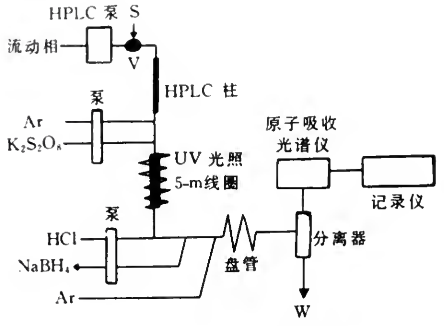


图 7-8　LC-UV-HG-AAS 联用技术测血清砷形态流路

仪器及工作参数：本联用技术的管路图如图 7-8 所示。液相色谱系统由 Knauer 型溶剂输送泵、样品取样体积为 100μL 的六通注入阀和带有防护柱的聚苯乙烯/二乙烯基苯阳离子交换树脂柱组成。带有 FIAS 200 流动注射系统的 PE 3030 原子吸收光谱仪实现氢化物发生和砷信号检测。色谱馏出液借助于 UV 能，用碱性过硫酸钾消解为砷酸盐，然后与速续流动的 HCl 和 $NaBH_4$ 相遇，形成的砷化氢经气-液分离器分离后，导入 T 型石英管进行原子吸收光谱测定。光氧化过程大约耗时 2min。仪器工作参数见表 7-3-10。

表 7-3-10　仪器工作参数

LC 参数		$K_2S_2O_8$ 流速	0.5mL/min
柱子	Dionex lonpac CS10，4×250mm	消解盘管	PTFE 管，外径 1.6mm(1/16″)，内径 0.8mm
流动相	100mmol/L HCl + 50mmol/L NaH_2PO_4	氢化物发生原子吸收	
		HCl 浓度(流速)	2.0mol/L(0.5mL/min)
流速	1.0mL/min	$NaBH_4$ 浓度①(流速)	2.0%(0.5mL/min)
注入体积	100μL	Ar 气流速	50mL/min
运行时间	10min	波长	193.7nm
在线消解条件		狭缝	2.0nm
UV 灯	6W，12×3cm i.d.	灯功率	900℃
$K_2S_2O_8$ 浓度	1.5%的 NaOH(4%)溶液	石英池温度	8W

①2.0%的 NaOH(0.05%)溶液，每日新配。

测定步骤：血样经 3 000r/min 离心分离得血清。0.9mL 血清与 0.1mL 4mol/L $HClO_4$ 混合，3 000r/min 离心 15min 后，取上层去除蛋白的血清样 0.5mL 与 0.5mL H_2O 混合，使其 pH 类似于流动相的 pH。样品注入进样阀之前，先经 Millex-HV_{13}无搅拌过滤器过滤(0.45μm)后按表 7-3-10 参数进行分离和测定。用标样保留时间判定血清中砷的各种形体。每次血清分析之后，用 100mL 超纯水(去离子水再经 Milli-Q 水净化系统纯化)和 100mL CH_3OH∶H_2O(1∶1)溶液洗涤柱子，柱子中保留流动相存放。同时，对砷形体参考样和砷总量参考样进行测定，以获得相应的质量控制。由于血清去蛋白质过程使用 $HClO_4$，会使形体 AsB、AsC 和 DMA 对应的峰变宽和峰高降低，因此应在标准溶液中加入等量的 $HClO_4$ 进行校正。应指出的是，本法采用的阳离子交换柱仅仅适用于 MMA、DMA、AsB 和 AsC 的分离，由于血清中无机砷通常仅为总砷量的 10%以下，血清中总砷水平为 1～10μg/L 左右，本法对这些形体的分离测定是适用的。若无机砷含量高的样品，则需采用阴离子交换柱或离子对色谱。

(五)高效液相色谱-电感耦合等离子体-质谱联用测定鱼肉提取物、水样中砷的形态[56]

含亚砷酸、砷酸、甲基胂酸、二甲基次胂酸、偶砷基甜菜碱和砷胆碱的溶液样品(水样、鱼肉提取物等)上Hamilton PRPX100(10μm)色谱柱(25cm×4.1mm i.d),流动相为 10mmol/L $NH_4H_2PO_4$-10mmol/L$(NH_4)_2HPO_4$(pH6.5,简称A)与 100mmol/L $NH_4H_2PO_4$(pH 7.95,简称B)的混合物,并采用如下梯度洗脱方法分离:0%B保持3min,在0.1min内增至含50%B后保持3min,然后在0.1min内由含50%B再度变到含0%B,流出物以1mL/min流速进入ICP-MS装置,以单离子监测方式于 m/Z 75处进行测定,其响应线性范围为0.005~10mg/L,检出限10~30pg As,整个过程耗时约10min。除对鱼肉提取物中的砷胆碱(因高含量 Na^+ 存在)外,其它组分回收是定量的。Cl^- 不影响As的测定。

第四节　痕量硼的测定

一、引　言

硼(B)是周期表ⅢA硼族元素中唯一的非金属,价电子层结构为 $2s^22p^1$,但电离势特别高(191.4 kcal/mol)。硼原子半径(0.82×10^{-10}m)较小,电负性(2.01)较大,在周期表中的位置与碳相邻,这些就决定了它以形成共价化合物为其主要特征。硼主要通过食物链进入人体。

硼进入人体后广泛分布在全身体液中,主要贮存在脑、肝、肾、脂肪组织及骨组织内。硼有蓄积作用,骨灰中含硼量约为16~138μg/g,硬水区人群的肋骨试样中含硼量高于软水区人群,一般组织如肌肉、软组织中含硼约0.5μg/g干重。Hamilton[57]报告,人体组织的硼浓度平均值为肝0.2、肾0.6、肌肉0.1、脑0.06、睾丸0.09、肺0.6、淋巴结0.6μg/g鲜重。另一项报告称,人体脏器干组织中的平均硼浓度为肾0.94、肝2.31、脾2.57μg/g。血清的平均硼含量大致处于0.18~0.21μg/g水平。人发含硼量与软组织相近或稍高,有人报告约为1μg/g。人乳含量比血液或血浆低,约是0.06~0.08μg/mL。文献[58]称,人体总硼量平均为0.7μg/g。发硼正常值为7μg/g;血硼正常值为0.098μg/g,范围在0.039~0.365μg/g;尿硼正常值为919μg/L,范围在40~6 600μg/L。尿中含硼量较高,主要是食物中的硼大部分从尿中排出。近年,用电感耦合等离子体-质谱法和中子活化分析法测得的血硼含量约在15~30μg/L水平。

生物样品中硼含量的测定有分光光度法、荧光光谱法、原子发射/吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、BF_4^- 离子选择电极法、差示脉冲极谱法以及中子捕获激励γ射线活化分析(PGAA)、中子活化质谱(NAMS)、热离解质谱(TIMS)法等。TIMS法可实现0.2%~0.3%的同位素比精度,但PGAA、NAMS和TIMS法不仅仪器昂贵难得、样品制备和分析时间长,且仅NAMS法能用于<0.3mg硼的样品测定。相对而言,ICP-MS法具有分析时间短、样品制备不复杂和高灵敏度(检测限约1ng/g)等优点。ICP-AES已逐渐成为微量元素检测的常规方法,但与ICP-MS等一样,仪器昂贵。

测定对象方面,除了提出多种测定人和动物组织、发样、体液、软组织和钙化组织中硼含量的测定方法外,由于硼是植物生长的必需微量元素已成定论,因此,植物、蔬菜、土壤等中硼含量的测定亦受到相应重视。

在消解动物组织或植物试样时都应特别注意硼的损失和污染。

二、人发中硼的测定

(一)分光光度法测定人发中硼[59]

准确称取1g左右洗净、干燥后的发样于石英坩埚中,放入市售量热器氧弹中通氧气燃烧。冷却后用水洗出残灰并加入1mL 20% NaOH水溶液碱化,过滤。滤液浓缩至约15mL,加入数滴醋酸中和至中性,加入5mL pH5.2的氨性缓冲溶液、5mL 0.05mol/L EDTA水溶液和5mL 0.01g/mL的甲亚胺H(即4-羟基-5-(2-羟苄叉氨基)-萘-2,7-二磺酸)水溶液,用水定容,摇匀,放置24h后,以试剂空白为参比,测定在415nm处的吸光度。硼量在15μg/g范围内与吸光度呈线性关系。试验结果表明,用氧弹燃烧法处理发样比用湿发消化发样效果要好。

(二)电感耦合等离子体-原子发射光谱法同时测定人发、血液、唾液、牙石中硼、锶、铝等19种元素含量[60]

采用 HNO_3-$HClO_4$ 消解样品,ICP-AES法同时测定人发、血液、唾液及牙石中19种元素。牙石、头发中Ca,P等高含量元素对样品中微量元素测定元素无显著影响。其它干扰元素经测定选择适当的干扰校正系数,输入计算机后,自动校正元素间谱线的相互干扰。方法的测定结果和回收率参见表7-4-1。

表 7-4-1　回收试验及测定精密度

样品 / 元素	头发				血液				唾液				牙石				
	原含量 (μg/g)	加入量 (μg)	回收量 (μg)	回收率 (%)	原含量 (μg/g)	加入量 (μg)	回收量 (μg)	回收率 (%)	原含量 (μg/g)	加入量 (μg)	回收量 (μg)	回收率 (%)	原含量 (μg/g)	加入量 (μg)	回收量 (μg)	回收率 (%)	RSD% n=10
Al	16.9	20	21.2	106	3.15	20	18.6	93	2.29	20	19.44	97	62	40	37.7	94	1.0
Fe	20.7	20	19.96	99	428	200	181	91	4.62	20	19.39	97	8.56	20	20.5	103	2.3
Ca	3255	500	518	104	96.6	50	52.8	106	61.3	50	52	104	*23.9	1 000	922.4	92	0.29
Mg	438	200	184	92	51.1	25	26.01	104	21.9	20	18.42	92	3 279	500	488.5	97	0.80
Ba	15.6	10	10.1	101	0.56	10	10.17	102	0.53	20	20.02	100	24.9	20	19.84	99	0.30
Cd	0.42	10	9.8	98	0.20	10	9.2	92	—	10	10.6	106	—	10	9.82	98	9.5
Co	0.69	10	9.8	98	0.20	20	21.09	105	—	10	9.53	95	0.46	10	10.1	101	11.0
Cr	8.4	10	10.21	102	0.50	10	10.03	100	0.58	20	21.06	105	1.35	10	9.1	91	7.9
Cu	10.5	7	6.86	98	0.73	10	10.47	105	0.22	20	18.97	95	8.17	20	19.72	98	0.5
B	9.1	20	22	91	1.5	20	20.75	104	1.26	20	19.58	98	10.14	10	10.39	104	0.4
Mn	7.8	10	9.83	98	—	20	20.69	103	—	10	9.83	98	5.97	10	9.48	94	2.4
Mo	1.44	10	9.61	96	—	10	9.7	97	—	20	18.7	94	0.37	10	9.8	98	—
Ni	1.49	10	9.70	97	0.35	10	9.7	97	—	20	19.34	97	3.28	10	10.24	102	7.6
P	141	50	47	94	480	200	193	96	96	50	47.19	94	*1.2	1 000	926	93	0.80
Pb	2.7	20	20.1	101	0.65	10	10.42	104	0.07	20	20.21	101	8.75	10	9.44	94	9.5
Sr	20.25	20	19.34	97	0.36	10	10.16	102	0.03	20	18.64	93	98.5	40	40.58	101	0.5
Ti	—	—	—	—	0.10	10	10.61	106	0.49	20	20.42	102	5.2	10	9.2	92	—
V	—	10	9.6	96	0.45	10	9.94	99	—	20	19.5	98	—	10	9.87	98	0.5
Zn	75	40	38.12	95	3.25	10	10.21	102	4.07	10	10.03	100	77.6	40	38.12	95	0.2

* 牙石 Ca, P 为百分含量。

仪器及工作参数：Jarrell-Ash 公司 800Series-Marke-Ⅱ型原子光量计，自动扣除背景的光谱移位器，高盐雾化器。RF 发生器频率 27.12MHz，入射功率 1.15kW，反射功率＜5W，Ar 冷却气 17L/min，Ar 雾化气 0.3L/min，Ar 辅助气 1L/min(点火后关闭)，观察高度工作线圈上方 17mm，积分时间 25s。

0.2g 发样(血液 2mL，唾液 2mL，牙石 0.2g)于聚四氟乙烯塑料坩埚中，加入 1mL $HClO_4$ 和 5mL HNO_3，加盖后放置过夜。取下坩埚盖，低温(约 100℃)电热板缓慢加热，待溶液无残渣呈清澈透明后，再升温至 160～180℃，继续消解样品，直至溶液蒸发至约 1mL，取下冷却，用去离子水定容于 10mL 比色管中待测。

三、体液中硼的测定

(一)Beryllon(Ⅲ)配体差示脉冲吸附溶出伏安法测定人血中硼[61]

本法用 UV 消解样品，利用硼与 Beryllon(Ⅲ)试剂(铍试剂Ⅲ)在给定条件下形成的配合物在伏安图 −342mV (vs. Ag/AgCl/sat. KCl)处的峰高与硼含量在一定范围内的线性关系，采用差示脉冲吸附溶出伏安法测定血清中硼。最适条件是 EDTA 掩蔽干扰离子，0.05mol/L HAC/0.025mol/L NH_4Ac 作支持电解质，Berryllon(Ⅲ)最佳最终浓度 $4\times10^{-5}\sim1\times10^{-4}$mol/L，富集电位 −0.250V，扫描速率 200mV/s，测定硼的线性范围 0～20μg/L，相关系数 0.999 7($n=8$)。用此法测得健康女性血浆硼含量为(35.00±6.53)μg/L，与近几年报道用 ICP-MS 和 NA-MS 法测定结果相符。

仪器及工作参数：693 型 VA 仪，由悬汞电极、辅助 Pt 丝电极和 Ag/AgCl/饱和 KCl 参比电极组成三电极系统，石英池。Metrohm UV 消解器。工作参数见表 7-4-2。

表 7-4-2　伏安法测硼参数

富集电位	−250mV	DP 方式脉冲振幅	−50mV
富集时间		脉冲速率	20/s
搅拌	10s	脉冲时间	10ms
不搅拌	3s	测量时间	5ms
扫描起始电位	−200mV	电位步长	10mV
扫描终止电位	−900mV	扫描速率	200mV/s
峰电位	−342mV	起始电位	−250mV
悬汞电极(HMDE)		终止电位	−420mV

样品制备：体积约为 12mL 的石英试管中，依次加入 250μL 血浆样，150μL 浓氨水，4.6mL H_2O 和 50μL 30% H_2O_2，放入 UV 消解器中辐照 2h，并用水流保持温度在 80～90℃之间。冷却，再加入 50μL 30% H_2O_2，再次辐照 2h。重复此操作，直至消解完全(大约共计 8h)，备用。

样品测定：石英试管中依次加入 1mL 0.1 mol/L EDTA 水溶液，500μL 1mol/L HAc-0.5mol/L NH_4Ac 缓冲溶液(pH4.0～4.5)，400μL 2×10^{-3}mol/L 的 Beryllon(Ⅲ)水溶液，一定量消解后的试样(或硼标准溶液)，沸水浴加热 15min，流水冷却后，以 H_2O 定容为 10mL，摇匀后室温放置过夜(15h)。用纯氮气吹扫溶液 5min，然后按表 7-4-2 所列参数进行富集和差示脉冲测定。同样条件测定硼标准液，制作工作曲线，定量。EDTA 加入是为掩蔽血样中干扰离子。由于硼与 Beryllon(Ⅲ)配合物形成反应速度慢，沸水加热和室温放置对获得强而稳定的信号是必需的。富集时间和搅拌情况亦直接影响峰电流的大小。

(二)石墨炉原子吸收光谱法测定细胞悬浮液中硼

为避免用电热原子吸收光谱法直接测定细胞悬浮液时对毛细管的阻塞和细胞在样品杯中沉积的影响，以获得精确和再现的测定结果，Manfred 等[62]对所用 PE 4000 型原子吸收光谱仪的 HGA-500 型石墨炉的流路进行了改进(图 7-9)。用内径 0.8mm、外径 1.55mm 毛细管代替原有毛细管；安装两个三通电磁阀，以形成一个氩气旁路，一旦投料毛细管接触微开关，两阀合闭，氩气从系统逸出，以防止部分样品从石墨管喷出；氩气中断的延续时间(本实验条件为 5s)由一延时装置控制。为防止细胞在样品杯中的沉积，安装两台电磁搅拌器驱动样品杯中微型搅拌棒(2×7mm)，这样可同时搅拌 10 个样品杯。仪器和测量参数是：PE 4000 型原子吸收光谱仪，PE HGA-500 型石墨炉，裂解涂层石墨管，AS-1 自动进样器，进样体积 20μL，测量波长 249.7nm，硼空心阴极灯电流 30mA，狭缝 0.7nm，峰高定量。两步干燥：60℃，1s 斜坡，20s 保持时间；120℃，120s 斜坡，保持 30s；灰化：1 000℃ 斜坡 20s，保持 40s；原子化：2 500℃ 斜坡 0s，保持 4s；清洗 2 600℃，1s 斜坡，保持 5s；每次循环后 20℃ 冷却 20s。Ar 气流速 300mL/min，原子化阶段截断。标准加入法定量，吸光度在 0.250 范围内与硼浓度呈线性关系。本法可测定 0.05mg B/L，对 0.25mg B/L 标准加入，回收率 100±5%。

（三）直接注入雾化电感耦合等离子体 质谱法测定人血清中硼和其同位素比[63]

本法采用 Na_2CO_3 熔融处理样品避免硼的挥发损失，采用硼选择性离子交换树脂使硼与基体组分分离，1% HNO_3 的含硼洗脱液直接注入雾化进行 ICP-MS 测定。直接注入雾化不仅不要雾化室，可大大减少样品污染的可能，并可急剧减小样品的记忆效应，雾化器样品清除时间仅约 15s。同位素稀释法可以更准确地测定硼。血清等四种生物材料中 $^{10}B/^{11}B$ 比测定的 RSD = 0.4～1.5%，硼的检出限接近 1ng/g。本法测得健康人群合并血浆中 B 浓度为 24±4μg/L（P=95%）。

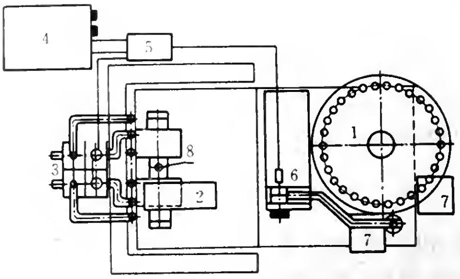


图 7-9 为测定细胞悬浮液中硼改进的流路

1—自动进样器；2—HGA500 型石墨炉；3—两个三通电磁阀；4—电磁阀 24V 电源；5—时间延时器；6—微开关；7—搅拌器；8—石墨管样品注入孔

仪器及工作参数：PE 产 SCIEX ELAN 500 型 ICP-MS 仪，唯一的改进是用 Tefzel 管代替气活塞泵中衬聚四氟乙烯的不锈钢管，仪器工作参数见表 7-4-3。

试剂：美国国家标准技术局（NIST）SRM 951 同位素分析硼酸用于仪器校正；富 ^{10}B 硼酸（94.56% ^{10}B）用于校正和同位素稀释；Amberlite IRA-743 离子交换树脂（20～50 目）用于从样品中分离硼和除去 Na_2CO_3 中的残留硼。30mL 铂坩埚用 6mol/L HCl 洗涤和 800℃ 灼烧后用于熔融样品。

表 7-4-3 ICP-MS 工作参数

项 目	参 数
ICP 炬	改进的 Sciex 短炬，注入管孔径 1.75mm，炬基连接外径 6mm，内径 4mm 的石英三通管
正向功率	1.50kW
Ar 气流速	冷却气 14L/min；辅助气 1.4L/min
直接注入雾化气	Ar 气，压力 689kPa，流速 0.5L/min 补充气 0.25L/min
取样位置	线圈上方 20mm 正中
样品液体流速	100μL/min
取样器	Cu 制，1.1mm 孔径
除沫器	Ni 制，0.9mm 孔径
离子透镜设置	贝塞尔盒筒体：+5.4V，平面镜：−11.0V，透镜 1 和 3：−19.8V
电子放大器电压	−4 000V
工作压力	界面 133.32Pa，四路通道 4.0×10^{-3}Pa
流动注射阀	Rheodyne 9125 无金属型，由外径 1.6mm(1/16″)，内径 0.5mm Tefzel 管制成 0.5mL 的样品穴
数据采集	多元素监测方式 低分辨，每峰测量一次 测量时间 2.0s，停留时间 20ms

柱准备和 Na_2CO_3 纯化：约 1mL 湿的 Amberlite IRA-743 型离子交换树脂，装入 5mL 聚丙烯柱的两个滤板之间。使用前按如下顺序洗涤：10mL H_2O，5mL 0.3mol/L $NH_3\cdot H_2O$，20mL H_2O，10mL 1mol/L HCl，5mL H_2O，10mL 1% HNO_3，20mL H_2O。用于熔样的 1mol/L Na_2CO_3 水溶液过此柱纯化。

样品制备及测定：血浆采样立即离心分离，合并血清于聚乙烯容器中，−20℃贮存。取此血清 10.0mL，10mL 纯化过的 1mol/L Na_2CO_3 和 0.20μg 的硼（富 ^{10}B 硼酸）于铂坩埚中混匀，在 37℃ 真空干燥 24h 后，在上部通入小流量氧气条件下在本生灯上干燥和灰化，继而在约 900℃ 喷灯上熔融。灰化和熔融大约耗时 20min。熔融残渣溶于 3mL H_2O，并加入 1.5mL 6mol/L HCl 使 pH 约等于 8。所得溶液 1.5mL 上柱，继之 7 次用 5mL H_2O 淋洗柱子。最后用 5

份各 2mL 1% HNO_3 洗脱硼，洗脱液汇于聚苯乙烯管备测。同样条件制备空白。样品和空白液按表 7-4-3 所列条件进行 ICP-MS 测定。测定时用 1mL 聚乙烯注射器将 0.5mL 样品或空白溶液注入 Tefzel 样品穴。

同位素稀释法计算结果：按如下方程计算样品中硼含量

$$C=\frac{M_sK(X_s-Y_sR)}{W(YR-X)}$$

式中，C 为硼浓度（$\mu g/g$ 或 $\mu g/mL$）；M_s 为富 ^{10}B 峰质量（μg）；K 为自然的和峰脉冲原子量的比值；X 为 ^{10}B 的正常丰度；Y 为 ^{11}B 的自然丰度；X_s 为 ^{10}B 在峰中的丰度；Y_s 为 ^{11}B 在峰中的丰度，W 为样品重量或体积（g 或 mL）；R 为测得的 $^{10}B/^{11}B$ 比值。用标准硼参考物（SRM 951 和 $H_3{}^{10}BO_3$）校正 ^{10}B 相对于 ^{11}B 的质谱响应。丰度测量用于校正仪器的质量位移。

Vanhoe 等[64]也提出过用 ICP-MS 测定血清中硼的方法。5mL 血清与 2.5mL 含 100μg/L Be 的内标溶液混合，用 0.14mol/L 硝酸定容至 25mL 后，用同心喷雾器引 ICP-MS 装置进行测定。为避免强的 $^{12}C^+$ 峰与 $^{11}B^+$ 峰重叠的干扰，采用 $^{10}B^+$ 峰进行测定。峰信号强度可通过透镜电压和喷雾器气流速度来调节。通过 2min 的清洗步骤，可使记忆效应降低到可接受的水平。以试剂空白作参照，标准加入法定量。检出限 0.5μg/L，RSD≤4%。加入 Be 是为了消除基体影响和增加离心信号的稳定性。本法还适用于其它经消解后的生物试样，如小麦、面粉、牛肝等中硼的测定，结果与推荐值很好相符。

四、软组织中硼的测定

（一）电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定毫克级组织样中纳克级硼[65]

本法利用一种改进的 ICP-AES 进样系统，将硼转变为可气化的硼酸甲酯直接用 Ar 气流吹入 ICP 炬，从而可检测 1～30mg 生物组织中纳克量级的硼，校正曲线线性达 250ng，对 5mg 组织样而言，检测限为 0.2ng，实际测量限 0.6ng。

仪器及参数：ARL-3520 型 ICP-AES 仪，标准气动喷雾器（Meinhard TR-30-A3 型），Sage 341A 型注射泵。仪器操作参数见表 7-4-4。改进的 ICP-AES 原位硼酸甲酸生成进样系统示意见图 7-10，其中反应器为长 32mm 的 74×9.5mm 聚丙烯管，连接管线为内径 0.5mm 或 0.8mm 的聚四氟乙烯管。

表 7-4-4　ICP-AES 参数

冷却气（L/min）	11	观察高度（mm）	15	雾化气（L/min）	1.1	气动喷雾器	TR-30-A3
辅助气（L/min）	1	波长（nm）	249.776	正向功率（kW）	1.2	频率（MHz）	27

校正曲线：5μL 不同浓度的硼标准溶液（由原子吸收用 H_3BO_3 标准溶液稀释而成，内分别含 0，5，15 和 50ng 硼）加于反应器底部，加入 25μL 浓 H_2SO_4（约 0.04g）。固定反应器，通过注射泵 5s 时间内加入 70μL 甲醇。加入甲醇时，信号积分周期即开始，硼信号积分 60s。重覆三次。

样品测定：称取 1～30mg 已均化成糊状的组织样于先已称重的 5mL 铂坩埚中，用两滴 2mol/L NaOH 水溶液润湿后，放在电热板上，温和加热干燥样品，进一步加热使其炭化，最后在空气-丙烷焰上加热坩埚呈亮橙色使之完全分解。坩埚冷却称重后，称入 100μL（约 0.1g）浓 H_2SO_4，用气管将坩埚边的酸吹下，以确保溶解完全和充分混匀，保存在干燥器中备检。移取 25μL 此消解液于已称重的反应器中，再称重。固定反应器，按校正曲线制作步骤酯化后测定。

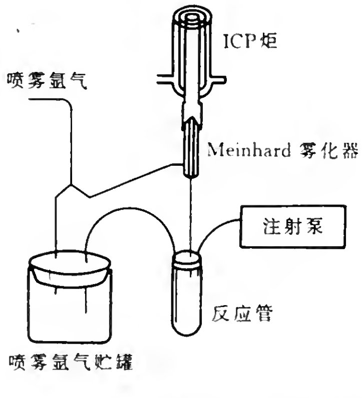


图 7-10　ICP-AES 原位硼酸甲酯生成进样系统示意

（二）直流等离子体-原子发射光谱法测定肿瘤、肝、皮肤等生物组织和细胞中硼[66]

本法用浓硫酸和 70% H_2O_2 消解样品，毋需高温和压力，可测定小至 50mg 的组织样和少至 5×10^7 个细胞中

10^{-6}g/g 级的硼，灵敏度 1.0×10^{-7}g/g

仪器及参数：带有高分辨分光光度计和高分辨光栅及棱镜的 Spectraspan VB 型直流等离子体原子发射光谱仪。氩气加热到 6 000～7 000K 作等离子体源。波长 249.773nm，氩气流 7L/min。夹套层压力 344.5kPa(50psi)，陶制雾化器压力 137.8kPa(20psi)，入射狭缝 50～300μm，观察高度为三电极组成的“Y”形“V”臂之间 1mm，液体提升速度约 2mL/min。一旦等离子体稳定后，7A 恒流输出电源 40V 作操作功率。手工进样。

标准溶液配制：由富^{10}B 达 95％的硼酸溶于去离子水配成含硼为 1.000mg/mL 的贮备液，再逐级稀释至所需浓度的操作溶液。此贮备液贮于塑料瓶中，室温可稳定一年。

试样制备：称约 500mg 组织样于 150×60mm 硬质玻璃管中，加入 1～2mL 浓 H_2SO_4，通风柜内矿物油浴加热到 100℃ 并间歇搅拌 1h。样品量和类型是消解是否成功的决定因素，所用 H_2SO_4 量依此而定。接近或多于 1g 的样品会因过度加热，冒泡引起样品的损失。少于 200mg 的样品，酸量和消解时间可适当减少。经验表明，脑组织样和肝样消解相对困难。若采用标准加入法定量，已知量的 H_3BO_3 在加 H_2SO_4 消解前、后加入均可。消解样冷却到室温，小心缓慢地(避免过度冒泡)加入 1mL 70％ H_2O_2，此时，那些在加 H_2SO_4 后变黑的组织样，变成清亮无色。将其转入 15mL 带刻度的塑料管中，用水稀至 5mL 后测定。本法有两点注意：第一，H_2O_2 和 H_2SO_4 混合液可能发生化学反应产生氧气，在含此混合液的所有容器上方应有排气罩；第二，H_2O_2/ H_2SO_4 与丙酮可能发生爆炸性反应，应提醒所有在场人员，防止丙酮蒸气与 H_2O_2/H_2SO_4 混合液接触。

(三)电感耦合等离子体光发射光谱法测定生物组织中硼[67]

为适应肿瘤放射疗法中硼中子捕获疗法的需要，Pollmann 等研究了使用 Ar 气或 N_2 气作辅助气，分别使用 Babington 或 Meinhard 雾化器，ICP-OES 法测定生物组织中微量硼的适宜条件。研究对象分三类：正常组织；注入 12 和 24mg ^{10}BPA(对-二羟氧硼基苯基丙氨酸)于肿瘤后 6 或 12h 杀死的老鼠的肿瘤；在生理盐水(0.9％ NaCl)中均化的肝样品加入适量硼酸(10mg B/mL)使其硼浓度分别为 5，10，20，50 和 100μg/g 的强化样品。1～1.5g 样品借助于石英刀装入聚四氟乙烯罐中，加入 5mL 浓 HNO_3(对正常组织和肿瘤样品只加入 3mL)，密闭罐后装入不锈钢外壳中于 200℃ 消解 2h。对肝消解液，将其转移至石英管并用二次蒸馏水稀释至 25mL；对正常组织和肿瘤组织的消解液，仅用 2mL 二次蒸馏水转移至石英管，不必进一步稀释。然后在 ICP-OES 仪上按如下条件测定：正向功率 1.3kW(r. f. 发生器板压 2.75kV，Greenfield 型矩，Rabington 雾化器，雾化气(Ar)流速 1.1L/min(压力 4.5bar)，辅助气(Ar)流速 5.0L/min，观测高度线圈上方 14mm，样品提升量 1.95mL/min。同时测定用 HNO_3 调至 pH＝1 的硼酸标准溶液。按此法测得正常组织含硼为 0.1～0.3μg/g。方法的检出限 25ng/mL，测定 100μg/g 硼样品标准偏差 5％，5μg/g 硼样标准偏差 8％。

(四)离子选择性电极测定动物组织和废水中硼[68]

动物组织用 $Li_2CO_3+NH_4HF_2$ 在 150～180℃ 熔融消解后用水浸取，定容后保存塑料容器中。10mL 消解液或废水与 0.2mL 浓 HF 酸于 90～95℃ 共热 10min，使硼酸盐转变为 BF_4^-。冷却后用 1∶1 氨水调节至 pH＝5～5.5，并用去离子水定容至 25mL 备测。测定时由四氟化硼选择性电极(EM-BF_4-01)相对于 Ag/AgCl 电极测定电动势。测定在 30mL 塑料杯中磁力搅拌下进行，记录数据的时间为电极放入溶液 3min 后。同时进行工作曲线和空白试验。标准溶液为硼酸水溶液。工作曲线在 0.01～40mg/L 硼范围内呈线性，RSD($n=3\sim5$)为 2％～10％。

五、钙化组织中硼的测定

(一)电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定人骨中硼、锶等 10 种元素[69]

人骨试样用 HNO_3-$HClO_4$ 湿法消解后，用非基体匹配标准溶液进行直接测定。为消除骨中主要基体元素 Ca，P 等对微量元素测定的影响，采用在附近波长扣除背景的办法进行光谱干扰的校正。此法曾用于恶性肿瘤骨和自身对照骨中 Sr，B，Mg，Ca，Ba，P，Cu，K，Zn 和 Fe 共 10 个元素的测定。结果表明，病变骨与正常骨相比，其中 Ca，Mg，Sr，P 含量偏低，Cu，K，Fe，B 含量偏高，而 Ba 和 Zn 含量无显著性差异。

仪器及工作参数：Jarrell-Ash Atom Scan 2000 型顺序扫描等离子体光谱仪；R. F. 发生器频率 27.12MHz，最大输出功率 2.5kW，功率自控。本法采用正向功率 1.0kW，反射功率＜10W；固定直角型气动雾化器，Fassel-Scott 型矩管。氩气流量为冷却气 16L/min，载气 0.7L/min，辅助气 1.0L/min(点燃后关闭)。溶液提升量 3.25mL/min。观察高度为感应圈上方 16mm。用二点法校准仪器，高标(1)为 Ca 和 P 的混合标准溶液，高标(2)为其余被测元素的混合标准溶液。单元素标准溶液由高纯金属或化合物配成含量为 1.0～5.0mg/mL，酸度为 1mol/L HCl

或 1mol/L HNO_3 的贮备液，再逐级稀释至所需浓度。各元素的分析线和背景校正线见表 7-4-5。

表 7-4-5　分析线、背景校正线和测定参考骨样的相对标准偏差

元素	分析线(nm)	背景校正线(nm)		积分时间(s)	RSD(%) $n=6$
		低端	高端		
Ca	364.441	—	—	1	0.56
Mg	280.269	—	—	1	2.8
Ba	455.404	—	455.542	2	28
Sr	407.771	407.670	—	1	3.8
P	214.911	—	215.05	1	1.4
B	249.773	249.527	—	3	5.4
Cu	324.754	324.65	—	3	6.3
K	766.491	766.335	—	2	13
Zn	213.856	—	213.92	2	4.4
Fe	259.94	—	260.04	2	3.9

骨样制备及测定：骨肿瘤病人手术后，取肿瘤骨样及附近未病变的正常对照骨样于塑料盒内备用。先用蒸馏水洗去骨头表面污染物和血液，真空干燥。干燥后骨样用丙酮浸泡 3 次，每次 2h，以除去骨中脂肪。再用蒸馏水洗涤 3 次，真空干燥后放在 100℃ 烘箱内干燥至恒重，放入干燥器备测。称取 250mg 左右处理好的骨样于 25mL 烧杯中，加入 5mL 浓 HNO_3，0.5mL $HClO_4$，电热板上微沸消解，待溶液近干，开始冒白烟时消化完毕。冷却后加入 5mL 1:5 HNO_3 溶解残渣，定量转移至 25mL 容量瓶中，以水定容。摇匀后按前述 ICP 条件用多元素分析程序进行测定。表 7-4-5 同时列出用此法测定参考骨样的相对标准偏差。从结果可见，此法除对 Ba，K 元素外，其它 8 种元素的测量精度是比较满意的。

六、其它样品中硼的测定

(一)姜黄素分光光度法测定矿泉水硼[70]

在酸性溶液中，硼与姜黄素生成红色化合物——玫红花青，可用于光度法测定。本法适用于硼含量小于 1mg/L 的饮用矿泉水，最低检出量为 0.1μg，若取 1mL 水样，最低检出浓度为 0.1mg/L。硝酸盐氮浓度超过 20mg/L，总硬度超过 100mg/L(以 $CaCO_3$ 计)干扰本法测定。

移取 1.00mL 水样于瓷蒸发皿上，加入 4.0mL 姜黄素-草酸溶液(0.048g 姜黄素和 5.08g 二水草酸溶于 80mL 95% 乙醇，加入 4.2mL 浓盐酸，95% 乙醇定容至 100mL，如有浑浊，过滤于聚乙烯瓶中，冰箱保存)，轻轻旋动蒸发皿使之混合均匀后，于 55±2℃ 水浴上加热蒸干，继续保留 15min，取下冷却。用 95% 乙醇溶解，并定量转移(若有浑浊，过滤)至 25mL 容量瓶中，95% 乙醇定容。同时作空白和标准系列。于 540nm 处，用 1cm 池，以空白为参比，测定样品和标准系列溶液吸光度，工作曲线定量。

(二)示波极谱法测定水中硼[71]

本法基于硼与铍试剂Ⅲ在柠檬酸盐缓冲液中形成的配合物吸附催化波测定水中硼。

水样 0.5～5mL 于 10mL 比色管中，加入一定量硼标准溶液(硼酸配制)，加入 0.1mol/L EDTA 二钠盐水溶液 1.0mL，1% 甲基橙指示剂一滴，用 0.1mol/L HCl 或 NaOH 调节溶液呈橙红色，加入 pH4 柠檬酸缓冲溶液 0.8mL，1×10^{-3}mol/L 铍试剂Ⅲ水溶液 1.5mL，盖上比色管塞煮沸 3min，取出冷却，室温放置 40min，用水稀释至 10mL，摇匀。从 −0.3V(vs. SCE)开始扫描，测量 −0.4V 处一阶导数示波极谱波高。同条件测定标准硼溶液，工作曲线定量。硼含量在 0.1～4.0μg/10mL 范围和峰电流呈直线关系，对 0.1μg 硼的测定，2000 倍 Mg^{2+}，Zn^{2+}，Al^{3+}；500 倍 Fe^{3+}，Ca^{2+}，Mn^{2+}；400 倍 Mo^{6+}；100 倍 Co^{2+}，Ni^{2+}，Cd^{2+}，As^{3+}，Cr^{6+}；50 倍 Ti^{4+}，Pb^{2+}，Sb^{3+}；20 倍 V^{5+}；1 倍的 Se^{4+} 均不干扰。5 倍量的 Cu^{2+} 产生正干扰，且峰形变坏，若底液中含 1% 三乙醇胺时，Cu 的干扰消除。

(三)荧光分光光度法测定植物中硼[72]

在浓 H_2SO_4 介质中，硼与醌茜-2-磺酸能形成红色荧光产物，荧光最大激发波长 $\lambda_{ex}^{max}=562nm$，最大发射波长 $\lambda_{em}^{max}=578nm$，室温反应 15min 即可定量完成。硼浓度在 25.0～2 500ng/mL 范围与荧光强度呈良好线性关系，检出限 6ng/mL。用 125ng/mL 硼标准样进行 10 次测定，平均偏差 3.6ng/mL，相对误差 2.0%。测定步骤：2g 植物样，110℃干燥后，加 0.2g $CaCl_2$，550℃灼烧不超过 2h，灼烧样品用 10mL 70%（m/m）醋酸提取，离心弃去沉淀，取 0.5mL 澄清液于 10mL 容量瓶中，加入 0.1g 硫酸肼（可消除 1 000 倍量 NO_3^- 的干扰），0.5mL 1.0×10^{-3}mol/L 醌茜-2-磺酸溶液，浓 H_2SO_4 定容。摇匀后室温（最好 20℃恒温）反应 15min。为减小散射光的干扰，采用 522nm 激发光波长，对试剂空白测定 $\lambda_{em}=578nm$ 处的荧光强度。标准曲线法定量。

(四)石墨炉原子吸收法测定植物中硼[73]

本法使用热解涂层石墨管并采用 Ca-Mg-抗坏血酸作基体改进剂测定试样中硼。工作曲线线性范围 0～2.5μg/mL，检出限 0.38ng。植物中硼含量为 34～53μg/g 时，RSD 为 2.1%～3.8%。

准确称取洗净、烘干、磨细的试样 0.5g 于 30mL 瓷坩埚中（对种子样品加数滴饱和 $Ca(OH)_2$ 以防止硼损失），于电炉上低温炭化至无黑烟，加盖后移入马福炉中，逐渐升温至 500℃，保持 1.5～2h 后取出。冷却后准确加入 20mL 0.1mol/L 的盐酸溶解灰分，转移至小塑料杯中按如下条件进样测定，峰面积定量。

PE 5000 型原子吸收分光光度计，HGA-500 型石墨炉，热解涂层石墨管。基体改进剂由 CaO 和 MgO 溶于稀盐酸后配成含 0.5mg/L Ca，0.25mg/L Mg 和 0.5%抗坏血酸的混合溶液。波长 249.8nm，灯电流 12mA，通带宽度 0.7nm，氘灯扣背景，峰面积测量，积分时间 8s，进样体积 20μL，基体改进剂 10μL。石墨炉升温程序见表 7-4-6。

表 7-4-6　石墨炉升温程序

程　序	温　度（℃）	斜坡时间（s）	保持时间（s）	Ar 气流量（mL/min）
干燥	130	15	10	300
干燥	150	10	5	300
灰化	1 400	15	15	300
原子化	2 700	0	8	50
清洗	2 750	1	1	300

(五)螯合萃取氧化亚氮-乙炔火焰原子吸收法测定蔬菜中硼[74]

洗净、烘干、磨碎的 1g 蔬菜试样和 5mL 浓 HNO_3 在聚四氟乙烯溶样罐内，加盖后在 150℃烘箱中加热 1h 消化完全，取出冷却，用 10mL 去离子水将其转移至 125mL 分液漏斗中，缓慢加入约 5mL 氨水使石蕊纸呈碱性，滴加稀 H_2SO_4 控制 pH 在 1～6 范围，然后加入 10.0mL 15%的 2-乙基-1,3-己二醇的甲基异丁基酮水饱和的螯合萃取液，振荡 1min，分层后弃去水相。有机相转入 25mL 容量瓶中，用螯合萃取液定容后喷入氧化亚氮-乙炔火焰测定。同时作空白和标准，由工作曲线定量。硼浓度在 0～5.0μg/mL 范围与吸光度呈良好线性关系，最低检出浓度为 0.25μg/mL。含硼 1.98～3.77μg/g 的 8 种蔬菜，测定的 RSD 为 1.6～4.0%（$n=5$）。仪器和测量条件为 WFX-1D 原子吸收分光光度计，硼灯电流 10mA，波长 249.8nm，狭缝 0.1nm，燃烧尺寸 0.5×50mm，燃烧高度 9mm，氧化亚氮流量 8.3L/min，乙炔流量 3.2L/min。

(六)氟化电热蒸发-电感耦合等离子体-原子发射光谱法直接测定植物中硼[75]

对固体试样直接分析时，试样粒度是最为重要的影响因素。试样粒度增加，将导致传质效率和原子化效率的降低。本法采用聚四氟乙烯（PTFE）为氟化剂，悬浮体进样，电热蒸发-ICP-AES 直接测定植物中痕量硼。利用高温下的氟化反应可有效地降低固体粉末试样直接分析时的粒度效应，其允许粒度相当于文献[76]的 15 倍。检出限 1.2ng/mL，RSD 4.2%。对 0.1μg/mL 硼的测定，5×10^4 倍量的 K，Na，Ca，Mg，Cu，Zn，Pb 和 1×10^4 倍量的 Fe 不干扰测定。本法亦可用于其它生物试样中硼的测定。

称取过孔径为 0.154（或更小）mm 筛的植物样于容量瓶中，加入 60%的 PTFE 悬浮液 0.5mL 和相应的硼标准液，水稀释至 5mL，超声分散 20min 后；在下列仪器参数下，用标准加入法测定。每次进样前需振荡，以确保试

样分散均匀。工作曲线由标准 H_3BO_3 溶液稀释而得，其中 PTFE 浓度亦为 6%，同样超声分散 20min。ICP 光谱仪和电热装置见文献[20]。分析波长 249.678nm；入射功率 1.0kW；Ar 气流量 0.5L/min；观察高度 12mm；干燥条件：30A 升温 30s，保温 20s；灰化条件：100A 升温 20s，保温 20s；蒸发条件：200A 3s；取样体积 10μL。

(七)硼-姜黄素络合物高效液相色谱法测定复合肥中硼[77]

本法利用非水介质中硼与质子化的姜黄素形成的络合物，在 C_{18} 色谱柱上用甲醇-水作流动相分离后，在 550nm 处测定色谱峰面积定硼。硼含量在 0.4～3.2μg/25mL 范围内与络合物色谱峰面积呈良好线性关系，检测限 0.08ng。用于复合硼肥分析，结果满意，100 倍量 Ca，Mo 及 1 000 倍量 Cl^-，PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 不干扰测定。

含硼试样 1mL 置于 50mL 石英烧杯中，加入 2mL 硫-磷混合酸（H_2SO_4:H_3PO_4:H_2O = 100:60:340，V/V），置于 200～220℃ 电热板上加热至冒白烟，取下冷却，加 4mL 酸试剂（硫酸:冰醋酸 = 1:1，V/V）和 1mL 乙酸丁酯，充分混合后加入 0.125% 姜黄素冰醋酸溶液 4mL，混匀，40±1℃ 水浴中显色 30min，取出，定量转入 25mL 容量瓶中，无水甲醇定容。在下列色谱条件，取 5μL 进样测定。同样条件做空白和标准系列。LC-6A HPLC 仪，Shim-pack CLC-ODS 色谱柱。流动相为甲醇:水 = 80:20（V/V），流速 1mL/min，检测波长 550nm，柱温室温，峰面积外标法定量。

第五节 痕量锗的测定

一、引 言

锗(Ge)属Ⅳ周期Ⅳ族元素，具有金属性和非金属性的双重性质。锗以化合物形式广泛存在于自然界，地表丰度 1.4～7×10^{-6}，通过食物链和水、大气环境接触进入人体。有关锗在人体各组织器官中含量的统计资料相对较少，Hamilton 等[78]的初步材料提出如下平均浓度：血液 0.2、肝 0.04、肾 9.0、肌肉 0.03、肺 0.09、淋巴结 0.009、脑 0.1、睾丸 0.5μg/g 鲜组织。

由于生物试样中锗的含量低，加之其共存元素会产生不同程度的干扰，因此，在对试样进行消解后，通常还需对锗进行分离和富集。事实上，对许多分析方法而言，锗的分离和富集是其成败的关键步骤。常用的分离富集方法有蒸馏法、氢化物法、萃取法和共沉淀法。

蒸馏法是基于在大于 6mol/L 的 HCl 介质中，锗形成低沸点(83.1℃)的 $GeCl_4$，借助于蒸馏实现与其它无机元素的分离。有机锗也可在消解后经蒸馏实现分离。As(Ⅲ)会生成 $AsCl_3$ 同时被蒸馏出来，可在蒸馏前用 Cl_2 或 $KMnO_4$ 将其氧化成 As(Ⅴ)而消除其干扰。蒸馏时还需通入空气（或 CO_2、H_2 气）。蒸馏法所得结果常常偏低，操作亦较麻烦。

氢化物法利用硼氢化钠(钾)在酸性介质中将锗还原为气态 GeH_4 而实现分离，是目前最为常用的分离方法，可用于分光光度法、原子吸收、ICP-AES 及质谱法等测锗的前处理。As(Ⅲ)亦因能形成气态的 AsH_3 同时逸出。

在 7～9mol/L HCl 介质中，CCl_4 可将 $GeCl_4$ 萃取出来，萃取率为 95%。当锗浓度大于 2.6×10^{-3}mol/L 时分配系数将下降。10 倍量以上的 F^- 存在，萃取率亦降低，可加入相应量 Al^{3+} 消除其干扰；有 As(Ⅲ)或 Sb(Ⅴ)共存时，萃取前可加入 Br_2 水或氯酸钾将 As(Ⅲ)氧化成 As(Ⅴ)，或用硫酸肼将 Sb(Ⅴ)还原为不被萃取的 Sb(Ⅲ)而消除其干扰。在 HCl 介质中可萃取 $GeCl_4$ 的有机溶剂还有氯仿、甲基异丁基酮、正丁醚等，但以 CCl_4 为最好。萃取分离锗后，若需在水相中进行测定，亦可用反萃取法使锗返回水相，其后再利用分光光度、原子吸收或原子发射光谱法进行测定。

共沉淀法是在试样消解后，在 pH 7～10 的氨性溶液中利用与 $Fe(OH)_3$ 的共沉淀进行锗的分离富集。当 Ge(Ⅳ)浓度在 2～10μg/mL 时，至少应加入 25 倍量的 Fe(Ⅲ)，若其浓度在 0.01μg/mL 数量级，则应加入 1 000 倍量的 Fe(Ⅲ)才能使其定量分离富集。所得沉淀溶于酸后，可用萃取法或氢化物法再次分离。沉淀酸溶时，宜采用约 3mol/L HCl 溶解，再用冷浓 HCl 调至所需酸度以尽量减少 $GeCl_4$ 的挥发损失。共沉淀法回收率常偏低。

分离富集锗的方法还有采用螯合树脂或阴离子交换树脂的离子交换法和采用交联葡聚糖凝胶或丹宁纤维素等的吸附法等。

如前所述，由于 $GeCl_4$ 易于挥发，消解含锗生物样品时，应避免使用含卤酸，而推荐使用硝酸。同时，应特别注意本身含氯化物的锗样品在消解时锗的损失。目前较好的是压力消解法，即一定量的生物样品与适量的浓硝

酸和少量 H_2O_2 共置于消解器的聚四氟乙烯内容器中，密闭放置过夜，次日在 120℃ 烘箱或微波炉中保持一定时间，消解完全后，冷却、转移定容待用。

鉴于生物样品中锗的含量低，故多采用灵敏度较高的仪器分析法进行测定。比较常用的方法是分光光度法、荧光光谱法、石墨炉原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法、氢化物发生-原子荧光法以及极谱络合吸附波、催化极谱和微分电位溶出等电化学方法。测定对象上，目前较多的工作是发样、血、尿中微量锗的测定。另一方面，由于不断有关于有机锗对增进人体健康、提高免疫功能、抗癌、消炎等功能的报告，对各种植物、蔬菜、药材中锗含量的测定亦受到相应的重视。

二、人发中锗的测定

(一)氢化物发生-原子荧光法测定人发中锗[79]

发样用 $HNO_3 + H_3PO_4 + H_2O_2$ 消解后，用少量 Os 溶液加速去除剩余的 H_2O_2，用 KBH_4 将锗转变为 GeH_4 后测定。对 0.08μg 锗测定 22 次，RSD = 4.2%。

仪器及参数：XDY-2 型双道原子荧光光度计，锗空心阴极灯。负高压 360V，原子化器温度 865℃，原子化器高度 8mm，载气(Ar)流量 600mL/min，屏蔽气流量 1100mL/min，B 道灯电流 60mA，加液时间 8s，读数时间 15s，延迟时间 2s。

溶液配制：锗标准液，光谱纯 0.072 0g GeO_2 于 250mL 烧杯中，加水 100mL，加热溶解后转入 250mL 容量瓶中，加 H_2SO_4(1+1)10 滴，以水定容，此溶液含锗为 200μg/mL。取此储备液配成含 20% H_3PO_4 的工作溶液；硼氢化钾，配成 8g/L 且含 2g/L KOH 的水溶液；锇溶液，适量 OsO_4 溶于稀 H_2SO_4，加热除去 H_2O_2，水定容配成含 0.002% 锇的 12% H_2SO_4 溶液。

样品测定：准确称取 0.5～2g 洗净烘干后的发样于 50mL 烧杯中，加入 HNO_3-H_3PO_4(9+1)混合酸 20mL，于电炉上加热至发样全部溶解，体积约 15mL 时，冷却，加入 30% H_2O_2 20mL，电炉加热保持微沸状态，待剩下溶液体积小于 10mL 时，取下，加入 0.002% 锇溶液 5 滴，用去离子水冲洗表皿及杯壁，再微沸，重复 3 次。冷却转入 10mL 比色管中，水定容。取此消解液 2mL，加入氢化物发生器中，按微机控制电磁阀加入 KBH_4 溶液并按上述工作条件测定，峰面积定量。

(二)极谱络合吸附催化波测定人发中锗[80]

在 pH4.6 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中，Ge(Ⅳ)与邻苯二酚配合物在 −0.85V(vs. SCE)左右产生一个灵敏的极谱波，加入适量 $NaBrO_3$ 后，该波的灵敏度大大提高，据此建立了测定人发中微量锗的极谱络合吸附催化波法。最佳条件下，Ge(Ⅳ)浓度在 1.0×10^{-9}～7.0×10^{-6} mol/L 范围内与该催化波的二阶导数峰高呈良好线性关系，检测限 1.0×10^{-9}mol/L(0.073ng/mL)。8 个发样的加标回收率 91.4±0.7%。

称取 0.5g 已洗净、烘干的发样于聚四氟乙烯烧杯中，加入 10mL HNO_3 + HF 混合酸($V/V = 5/2$)，低温加热至消化完全，冷却后用少量 NaOH 中和至 pH4.0 左右，转移至 10mL 比色管中，以水定容备测。10mL 比色管中，依次加入 1.0mol/L HAc-NaAc 缓冲溶液 0.7mL，1.0mol/L 邻苯二酚 15μL，发样(或标准)溶液 2mL 和 1.0mol/L $NaBrO_3$ 溶液 1mL，以水定容，于 −0.50～−1.10V(vs. SCE)范围扫描，记录二阶导数峰高，工作曲线定量。

三、体液中锗的测定

(一)分光光度法测定血清中锗[81]

盐酸介质中，苯基荧光酮与 Ge(Ⅳ)发生显色反应。以聚乙烯醇-明胶作高分子分散增敏剂，显色反应可在 10min 内完成并能稳定 1h，$\lambda_{max} = 510$nm，$\varepsilon_{510} = 3.58\times10^5$L/mol·cm。锗含量在 0～5μg/10mL 范围内服从比耳定律，可用于血清锗的测定。

血清 2.5mL 用 HNO_3-$HClO_4$(4:1)消解完全后定容为 10mL。取适量消解液于 10mL 容量瓶中，加入1:1 HCl 1.0mL，0.5% 聚乙烯醇水溶液 0.5mL，1% 明胶水溶液 0.5mL 和 3×10^{-3}mol/L 苯基荧光酮乙醇溶液 1.0mL，二次蒸馏水定容，摇匀放置 10min 后，以试剂空白为参比，1cm 比色池在 510nm 处测定吸光度。同时作工作曲线。此法对血清样品的加标回收率为 96%～106%，RSD = 3.2%。

(二)荧光光度法测定血液中锗[82,83]

用抗坏血酸和 EDTA 络合掩蔽血中 Fe^{3+}，Mg^{2+}，Cu^{2+}，Zn^{2+}，Co^{2+} 等干扰，锗(Ⅳ)-槲皮素-十二烷基磺酸钠

三元荧光体系可用于血液中锗的测定。

血样 1mL，抗凝后移至 25mL 消化罐中，加入 1mL 浓 HNO_3 和 2mL H_2O_2，浸泡 12h 后置 100～105℃ 烘箱中消化 3h，转入 10mL 容量瓶中，调节 pH 使与标准锗溶液 pH 相同后以水定容。取此消解液 1mL（或一定体积标准锗溶液）于 10mL 容量瓶中，加入 0.3mg/mL 抗坏血酸水溶液 1mL，0.01mol/L EDTA 水溶液 0.5mL，充分振摇 10min，再加入 9mol/L HCl 2mL，0.04% 槲皮素乙醇（80%）溶液 0.8mL，放置 3h，再加入 1.5% 十二烷基磺酸钠水溶液 0.8mL，水定容摇匀。取此溶液在 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}=420/486$nm 处测定荧光强度。同时进行试剂空白试验并扣除空白荧光值，由工作曲线定量血样中锗。此法线性范围 $2\times10^{-8}\sim8\times10^{-6}$g/mL，检出限 7.6×10^{-9}g/mL，加标回收率 97.8%～103.3%，对 2×10^{-7}g/mL 标准溶液测定 11 次，相对标准偏差为 3.97%。

（三）石墨炉原子吸收光谱法直接测定全血中锗[84]

采用锶和硝酸铵混合液作基体改进剂，血样可不经消化和分离，直接用平台石墨炉法测定其中的痕量锗，检出限 3.1ng/mL。

1.0mL 静脉血，以 0.2% Triton X-100 水溶液稀释 4 倍，直接进样。进样体积 20μL，基体改进剂用量 10μL（内含 30μg Sr 和 10μg NH_4NO_3），标准加入法峰面积定量。仪器及参数：PE Zeeman 5000 型原子吸收分光光度计，HGA-500 型石墨炉及控制器，AS-40 自动进样器，石墨平台管，锗空心阴极灯，灯电流 5mA，波长 265.1nm，光谱通带 0.7nm，原子化时停气，峰面积定量，塞曼效应背景校正。干燥温度：120℃，斜坡/保持：10/20s；灰化温度：1 000℃，斜坡/保持：10/20s；原子化温度：2 500℃，斜坡/保持：0/ 2s；净化温度：2 600℃，斜坡/保持：1/ 2s。

（四）石墨炉原子吸收光谱法测定血清中锗[85]

本法用 0.01mol/L HNO_3-0.1% Triton X-100 稀释血清样品，Pd 作基体改进剂，两步斜坡干燥平台技术测定血清中锗，其测量精度好。线性范围 0～250ng/mL，RSD（$n=10$）4.10%，加标回收率 92.2%～99.0%，特征量为 28pg。已用于临床血样和环境水样中锗的测定，结果满意。

一次性注射器抽取血样至聚乙烯管中，静止 3h 后离心分离，上层血清移入另一聚乙烯管 −20℃ 冰箱保存。检测时取血清 200μL，以 800μL 0.01mol/L HNO_3（内含 0.1% Triton X-100）稀释于 1mL 玻璃样品杯中备测。用热预处理法加 $PdCl_2$（含 Pd20μg）作基体改进剂。用不同浓度的 Ge（由 GeO_2 配制成 GeO_3^- 形式）由自动取样系统进样，数据处理单元给出工作曲线，浓度直读方式进行血清样的测定，每样至少 3 次，取 RSD<5%的均值计算结果。仪器及相关参数：日立 180-80 型偏振塞曼原子吸收分光光度计，包括自动进样系统，石墨炉控制单元和数据处理单元，热解平台石墨管。波长 256.2nm，灯电流 12.5mA，狭缝 0.4nm，进样体积 20μL，峰面积定量，升温程序见表 7-5-1。

表 7-5-1　石墨炉升温程序

程序	温度（℃）	时间（s）	氩气流量（mL）
干燥	40～90	20	200
	90～120	10	200
灰化	150～1 300	15	200
	1 300～1 300	15	200
原子化	2 900～2 900	5	0
清除	3 000	3	200

（五）石墨炉原子吸收光谱法测定口服有机锗后人体血浆和尿中锗[86]

本法以 5%三氯乙酸沉淀血浆中蛋白，离心分离后取上层清液适当稀释，尿样直接用二次水稀释后测定。由于采用钯和硝酸镍混合溶液作基体改进剂，使灰化温度提高到 1 400℃，消除了样品中大量基体的干扰，既避免了血浆粘度的影响，又改善了锗的测定性能。本法的线性范围 0～100μg/L，特征量（1%峰面积吸收）31pg，检出限 28pg（3σ），加标回收率血浆 91.4%～97%，尿 97.2%～105%。同一样品连续 11 次测定的 RSD 为 5.4%。本法已用于口服不同剂量 Ge-132 的药代动力学临床检验。

0.5mL 血浆样于 5mL 离心管中，加 5%（V/V）三氯乙酸水溶液 0.5mL，4 000r/min 离心 10min，取上清液。测定时作适当稀释，并同时加入 5μL 混合基体改进剂（内含 5μg Pd 和 10μg Ni）；尿样直接用二次水稀释，加入混合基体改进剂后测定，进样体积 20μL。锗标准溶液用 99.99%的丙氧锗二酸 Ge-132 配制。

PE Z/3030 型原子吸收光谱仪，HGA-600 型石墨炉及 As-60/70 型自动进样装置；PE 热解涂层平台石墨管，国产 Ge 空心阴极灯。操作参数见表 7-5-2。

表 7-5-2 仪器操作条件

步骤	石墨炉原子化条件 干燥	灰化	原子化	清洗	冷却	测定条件 参数	
温度(℃)	140	1 400	2 400	2 600	50	灯电流(mA)	8
升温时间(s)	10	25	0	1	5	波长(nm)	265.1
保持时间(s)	25	10	4	2	2	狭缝(nm)	0.7
Ar 流量(mL/min)	300	300	0	300	300	峰面积定量	

(六)催化极谱法测定人发、血清中痕量锗[87]

在苏木色精-偏钒酸铵-抗坏血酸-草酸体系中，Ge(Ⅳ)在 -0.57V(vs. SCE)产生一催化极谱波，其一阶导数波高与锗浓度在 $4.0\times10^{-10}\sim8.0\times10^{-9}$mol/L 和 $8.0\times10^{-8}\sim1.1\times10^{-6}$mol/L 范围内呈线性关系，可用于痕量锗的测定。

洗净并烘干(105℃)的人发 1g 或全血、血清 3.0mL 置于消化管中，加入 5.0mL 浓硫酸-高氯酸($V/V=3/4$)消化液，在～210℃自控电热消化器上消化，至消化液呈浅黄色后，冷却、用水定容至 25mL。移取一定体积此消化液于 25mL 比色管中，加 0.05%二甲基黄指示剂一滴，用 1mol/L NaOH 溶液调至恰成黄色，再用 0.27mol/L 草酸溶液调至红色并过量 1.0mL，此时 pH=1.7。继续加入 0.1mol/L EDTA 1.0mL，1.4×10^{-2}mol/L 苏木色精 4.0mL 及钒(Ⅳ)溶液(2.93g 偏钒酸铵溶于 100mL 近沸水，加 1∶1HCl 12.5mL，10%抗坏血酸 22.5mL，水定容至 250mL) 5.0mL，用水定容。置于 25℃水浴中恒温 10min，取出后在示波极谱仪上用阴极导数档扫描，扫描电压范围 -0.2～-0.70V。同时作空白和工作曲线。

(七)全膜电极微分电位溶出法测定尿中锗[88]

pH 10.5 左右的硼砂缓冲溶液中，溶解氧存在下，在相对于 SCE 的 -0.98V(对应 $Ge(Au)\xrightarrow[\text{氧化}]{O_2}Ge^{2+}$)和 -0.35V(对应 $Ce^{2+}\xrightarrow[\text{氧化}]{O_2}Ge^{4+}$)处出现两个溶出峰 P_1 和 P_2，利用此峰高可进行消化尿样中锗的直接测定。尿样 5mL 于 50mL 烧杯中，加入硫酸-硝酸($V/V=2/5$)3mL，盖上表皿于电热板上消化至澄清(若有炭化或带色，加数滴 $HClO_4$ 继续消化)，加热蒸至近干后冷却，同时做空白试验。在消化后的尿样及空白中，依次加入 2.5mL 水溶解，2.5mL 5mol/L NaOH，0.2mL 1mg/mL Au 标准溶液及 5.0mL pH 10.5 硼砂缓冲溶液后，浸入电极进行测定。当在 -1.20V 电积时间分别为 10min 或 2min 时，P_1 和 P_2 处峰高与锗量在 5～30ng/mL 和 0.5～30ng/mL 或 30～140ng/mL 和 10～120ng/mL 范围内分别呈良好线性关系。用标准加入法和下式计算尿样中锗浓度 C(ng/mL)：

$$C=\frac{h_1-h_0}{h_2-h_1}\times S\times\frac{1}{5}$$

式中，h_0、h_1 和 h_2 分别为空白、尿样和尿样+标准的峰高；S 为加入标准锗量(ng)。本法检出限 0.1ng/mL。

四、其它样品中锗的测定

(一)分光光度法测定人参中锗[89]

本法基于用 CCl_4 萃取 $GeCl_4$ 以消除共存离子干扰[90]，然后在阿拉伯胶存在下，以丁基罗丹明 B-锗钼杂多酸光度法测定锗，灵敏度高($\varepsilon=2.72\times10^5$)，室温显色，方法稳定，再现性好。

试样消解和分离：人参根粉 2.0g 于聚四氟乙烯压力罐中，加入浓 HNO_3 20mL，套上不锈钢套，拧紧盖，于 140℃烘箱中消解 4h；或人参根粉末 2.0g，加入浓 HNO_3 20mL，浸泡 1h，砂浴上加热消解完全后，加水 1mL，浓高氯酸 10 滴，继续加热近干。在 7～9mol/L HCl 介质中，用 CCl_4 萃取 $GeCl_4$，返萃取使锗返回水相，定容至 25mL 备测。

测定：移取上述含锗水样 2.0mL 于 25mL 容量瓶中，加入浓 H_2SO_4 0.4mL，2.5×10^{-2}mol/L(以 MoO_4^{2-} 计)钼酸铵溶液 1.3mL，摇匀放置 5min，再依次加入 H_2SO_4 5.5mL，1%阿拉伯胶水溶液 2.0mL，摇匀，加入 1.0×10^{-3}

mol/L 丁基罗丹明 B 水溶液 2.0mL，水定容，15min 后对试剂空白，595nm 处测吸光度。

(二)分光光度法测定有机锗中微量无机锗和总锗[91]

利用强酸性介质中，Tween-80 存在下，锗离子和有机锗[$(GeCH_2CH_2COOH)_2O_3$]与苯基荧光酮形成的配合物稳定性差异，可测定有机锗中残留的 0.01%～0.3% 无机锗。将有机锗样品消解后，用差示分光光度法又可进行总锗量的测定。

无机锗的测定：分取 0.5～6.0mL 2.00μg/mL 锗标准溶液于 50mL 容量瓶中，分别加入 1.00mg/mL 有机锗(无机锗含量<0.01%)标准溶液 5mL，然后依次加入 1% Tween-80 水溶液 5.0mL，1∶6H_2SO_4 11mL，0.015% 苯基荧光酮乙醇溶液 4.5mL，水定容，摇匀放置 10min 后，1cm 吸收池在 510nm 处以去离子水为空白测定吸光度，建立工作曲线回归方程。移取 5.0mL 有机锗样品溶液(含有机锗 1mg/mL)，按上述方法显色测定吸光度，由回归方程计算样品中无机锗含量。

总锗的测定：分别移取含锗 100～110μg 的标准溶液于 50mL 容量瓶中，依次加入 0.03% 苯基荧光酮乙醇溶液 7.0mL，1∶4 H_2SO_4 8.0mL，0.4% Tween-80 8.0mL，水定容，摇匀后放置 10min，以含 100μg 锗的显色液为参比，以 1cm 池在 514nm 处测定其它显色液的吸光度，建立工作曲线 ΔC 与 A 的回归方程，ΔC 在 4～10μg 间与 A 呈线性关系。称取约 0.25g 有机锗样品于烧杯中，加入 8g 无水硫酸钠和 25mL 浓 H_2SO_4，加热消化至无色透明，加入去离子水和少量固体 NaOH 碱化，待 NaOH 溶解后用 1∶6 硫酸酸化溶液，滴加稀 $KMnO_4$ 溶液至微红色，再转入到容量瓶中，并稀释至每毫升含 50μg 有机锗的溶液。移取此溶液 2.0mL 于 50mL 容量瓶中，按工作曲线法显色和测定吸光度，由回归方程计算试样中总锗。

(三)荧光分光光度法测定蔬菜中锗[92]

一定条件下 Ge(Ⅳ)可与桑色素形成荧光性配合物，可用于微量锗的测定。

蔬菜用水洗净、晾干，65℃ 真空干燥后粉碎。准确称取约 0.5g 磨细的样品于 40mL 石英烧杯中，加盖于马福炉中 300℃ 炭化 1h，550℃ 灰化 4h，取出冷却至室温，加入 H_2O_2 0.2mL，1∶1 $NH_3·H_2O$ 0.5mL，溶解约 10min，然后依次加入 0.1% EDTA 水溶液 0.2mL，浓 H_3PO_4 4.0mL，1×10^{-2}mol/L 桑色素乙醇溶液 0.1mL，无水乙醇 5mL，搅拌均匀后过滤。滤液在 10min 后直接用于荧光测定。$\lambda_{ex}/\lambda_{em}=425/496$nm，狭缝 EX = 3nm，EM = 5nm。同时作空白试验，依次测定试剂空白、试样及试样 + 标准样的荧光强度，用标准加入法定量。本法检出限 0.49μg/L，标准加入 0.5μg 锗，回收率 96.2%～100.7%。蔬菜基体中所含 K, Na, Ca, Mg, P, Fe, Zn, Sr, Mn 和 Al 等元素不干扰锗的测定。

(四)石墨炉原子吸收光谱法测定中草药中锗[93]

风干的中草药用玛瑙研钵研磨成粉末，过 80 目尼龙筛，四分法缩分取样。准确称取 1g 试样于聚四氟乙烯坩埚中，加入 10mL HNO_3 + HF 混合酸($V/V=5/2$)，低温加热至消化完全，转移至 10mL 比色管并控制体积为 5mL，加入 10mg/mL 硝酸镍基体改进剂 5mL，按如下条件进行测定。同时作试剂空白和标准工作曲线。

日立 Z-7000 型塞曼原子吸收分光光度计，热解涂层石墨管。测量波长 265.1nm，灯电流 10mA，光谱通带 0.4nm，载气 200mL/min 氩，进样体积 20μL。测量方式：浓度直读，峰面积定量，塞曼效应扣背景。石墨炉升温程序：干燥温度 70～120℃ 保持 20s，灰化温度 400～700℃ 保持 15s，700～1 100℃ 保持 20s，原子化温度 2 700℃ 保持 5s，清洗温度 2 800～2 850℃ 保持 3s。本法特征灵敏度为 2pg/1% 吸收，RSD<4%，回收率 97.8%～99.1%。

(五)示波极谱法测定中药中锗[94]

pH = 2～6 的硫酸介质中，锗(Ⅳ)、锑(Ⅲ)和钼(Ⅵ)形成的三元杂多酸，在 0.24mol/L 的 H_2SO_4 中能迅速在滴汞电极上还原而产生灵敏的极谱电流，其峰电位为 −0.35V(vs. SCE)，可用于锗的测定。

中药(人参、当归)粉在 105℃ 烘干 2h 后备用。准确称取 0.5g 试样于聚四氟乙烯烧杯中，少量水润湿(回收实验时加标准锗溶液)，加入 15mL 浓 HNO_3 和 2mL HF，加热保持微沸，消化至接近无色，冷却后加浓 $HClO_4$ 1mL，加热至冒白烟，冷却后再加入 2mL 浓 H_2SO_4，再加热至冒白烟，冷却，热水溶解，定容为 20mL。移取此消解液 10mL 于 50mL 聚四氟乙烯烧杯中，分别加入混合底液 1.0mL(12.0g 钼酸铵溶于 200mL 水，并加入 2mL 浓 H_2SO_4，酒石酸锑钾 0.8g 溶于 100mL 水，合并两溶液，定容至 1L)丙酮 2mL，水稀释至约 30mL，摇匀。然后加入 6mol/L H_2SO_4 2mL，定容至 50mL，摇匀。使用 JP-2A 型示波极谱仪，采用三电极系统，于 −2.0 起始电位扫描作极谱图，标准曲线法计算分析结果。同时平行做空白试验。本法的检测下限为 2×10^{-8}mol/L，加标回收率在 96%～101% 以内。

第六节　痕量锂的测定

一、引　　言

锂(Li)是一种活泼的轻金属，原子序数为3，原子量6.939，电子层结构为$1s^2, 2s^1$，化合价+1，属中等丰度元素，其丰度居第27位。地壳中Li含量约为50μg/g，通常以化合物形式存在于矿物中，通过土壤、水及空气进入植物，继而通过饮水和食物链进入动物和人体，尿是锂的主要排泄渠道。已有实验证据表明，生命系统中，两种锂同位素^6Li和^7Li的代谢不同。几乎在人体的所有器官和体液中，均能检出微量的锂。表7-6-1[95]列出人体组织与体液中锂的分布情况，从表7-6-1所列数据可见，锂在人体组织中的分布有高度特异性。

表7-6-1　人体组织和血锂的分布[95]

器　官	例　数	锂(μg/g，湿重)	器　官	例　数	锂(μg/g，湿重)
卵巢	8	0.002±0.004	肾	8	0.01±0.003
睾丸	5	0.003±0.001	淋巴结	6	0.02±0.07
脑	10	0.004±0.001	肺	11	0.06±0.01
肌肉	6	0.005±0.002	血液	2 500	0.002±0.004
肝	11	0.007±0.003			

测定生物样品中锂含量时，一般需采用灰化或湿法消解作前处理。由于锂在生物组织或体液中的正常含量甚微，不仅要对所采用分析方法的准确度有所选择，还应特别注意样品制备过程中的污染问题，对试剂的纯度、容器乃至实验室空气的洁净，都应严格注意。

测定生物样品中锂的方法主要有火焰原子发射光谱法(FAES)、石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)、电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体-质谱、离子选择性电极法等。火焰光度法由于使用价廉的火焰光度计，仍是目前许多医院临床常规检验常采用的方法。测定对象上，则集中于体液、血清、尿等中锂的测定。

二、体液中锂的测定

(一)火焰光度法直接测定血清锂[96]

火焰光度法是目前许多医院测定血清锂普遍采用的方法，操作简便快速，灵敏度高，用血量少，但血清中K^+，Na^+的光谱干扰严重。以往多采用测定无锂血清空白值，而后用样品值减去空白值计算结果。本法采用在锂标准液中加入与血清样品相当的K，Na浓度，并用同浓度的K，Na混合溶液做空白调节仪器零点的办法来消除干扰。血锂浓度在0.2～2mmol/L范围内与火焰光度计读数呈良好线性关系，加标回收率98.6%，其准确度和精密度均符合临床要求。

仪器及参数：6400A型火焰光度计(上海分析仪器厂)，锂干涉滤光片，燃烧气为100号汽油汽化气，气压1kg/cm²，火焰高度4～5cm，流速3mL/min，量程“3”。

测定步骤：锂血清样本用重蒸馏水按1∶10稀释后待测；锂空白液(含K 0.5mmol/L，Na 14mmol/L)吸入调零点；锂标准液(含Li 0.2mmol/L，K 0.5mmol/L，Na 14mmol/L)吸入调至读数为30格(S)，复调0～30格稳定为止；吸入锂空白液使指针回零，再吸入锂血清样，记下读数U，由下式计算血清锂浓度：

$$Li(mmol/L)=\frac{U}{S}\times 2$$

(二)流动注射火焰光度法同时测定血清中Li，Na和K[97]

本法基于特殊设计的流路(图7-11)将水载流载带下的样品带分割流入三个分离的支路线圈，由于三个线圈的长度不同，样品到达检测器的时间不同，从而实现一次样品注入同时测定血清中Li，Na和K的目的，大大缩小了样品量，采样频率可达108样/h。图中3个流路线圈C_1，C_2和C_3的长度分别是6.0，100和210cm，样品在其中的滞留时间分别是8.0，31和100s，样品到达检测器的时间差，对C_1和C_2是15s，对C_2和C_3是20s。英国Jenway

公司的 PFP 7 型单窗火焰光度计用作检测器。由于正常血清中 Li 浓度很低(约在 0.001mol/L 水平),为提高测 Li 时的灵敏度,进样前血清样先按如下方法加入定量锂和稀释。1mL 血清样中加入 1mL 1.0mmol/L Li 标准溶液,用去离子水稀释至 10mL。100μL 稀释样注入水载流,流速 5mL/min,在 S 处分割进入 C_1,C_2 和 C_3 管路线圈,流经 C_1 的样品先测 Li;待 C_1 中样品全部通过后(约 10s),将 E 处的阀由 C_1 转向 C_2,仪器响应回到稳定基线后 5s,C_2 中样品到达检测器测定 Na;当 C_2 中样品全部通过后,10s 内将阀由 C_2 转向 C_3,仪器响应再次回到稳定基线,10s 后 C_3 中样品达到检测器测定 K。按同样方法测定标准溶液,绘制工作曲线定量。

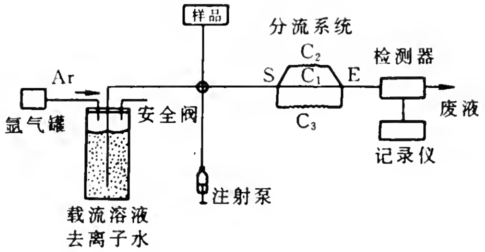


图 7-11 流动注射-火焰光度法同时测定三种离子的管路

(三)火焰发射光谱法测定血清中锂[98]

本法通过在标准锂溶液中加入与血清基体中相当的 Na^+(NaCl)和 K^+(KCl)以消除 Na^+ 和 K^+ 的干扰,血清样稀释 5 倍直接测定。本法批内 RSD 为 2.0%~2.7%,批间 RSD 3.6%,回收率 99.4%。

仪器及工作参数:Hitachi 180-70 型原子吸收/火焰发射分光光度计,火焰发射方式。波长 670.8nm,狭缝 0.4nm,标准型燃烧头高度 7.5mm。燃烧气体乙炔,压力 0.25kg/cm^2,空气助燃,压力 1.60kg/cm^2,灯能选择 1.0。

标准锂溶液:0.532 4g Li_2CO_3(含锂 0.100 0g)以 6mol/L HCl 溶解后水定容为 100mL,得含锂为 1mg/mL 贮备液,转入塑料瓶中保存。由此贮备液逐级稀释得锂的标准溶液。稀释时加入光谱纯 NaCl 和 KCl,使各标准液中 Na^+ 为 28mmol/L,K^+ 为 1mmol/L。

血样测定:采血前禁食 12h,清晨空腹静脉取血,分离血清。取 0.400mL 血清置于聚苯乙烯试管中,以二次蒸馏水稀释至 2mL,摇匀后直接测定。工作曲线法定量。

(四)火焰原子吸收光谱法测定人血、唾液及尿中锂[99]

本法用硫酸作辅助灰化剂以提高锂回收率、用硫酸铝铵以消除人血中 Ca、Mg(约 100μg/mL)的背景吸收。人血中正常钠、钾含量不会对 0.25~8μg/mL 锂的测定产生增感作用。CV<3.2%,标准加入回收率 98.2%~105%,特征浓度 0.021μg/mL/1%,可用于精神病患者治疗中上述体液的测定。

移取人血 0.5mL(唾液 0.50mL、尿液 1.00mL)于镍坩埚中,加 10 滴硫酸(1+1),低温电炉上小心蒸干。取下用镍盖盖上并稍留缝隙,送入 300℃ 电炉中,10~15min 后,以 2~3℃/min 速度升温至 400℃,逸尽烟后关闭炉门,升温至 500℃,灼烧 30min。取出冷却,用 1mL 硫酸(1+9)溶解灰烬,并加热至沸。冷却后用少量水吹洗坩埚盖,洗液合并于镍坩埚。过滤,洗涤于 10mL 容量瓶中,加入 3mL 硫酸铝铵饱和水溶液,以水定容。用直接测定法或标准加入法按如下条件测定。波长 670.8nm,灯电流 4mA,狭缝 0.1nm,空气流量 10L/min,乙炔流量 2L/min。同时作空白和标准工作曲线。

(五)石墨炉原子吸收光谱法测定血液、血红蛋白中锂[100]

采用涂钨石墨管和 NH_4NO_3 或 $(NH_4)_2HPO_4$ 作基体改进剂,可消除 5 000 倍量 NaCl 的干扰。测定人血红蛋白锂的线性范围 0~240ng/g,对平均含锂 39.4ng/g 的血红蛋白试样测定 14 次,其 RSD=4.2%。方法的灵敏度 8.3×10^{-11}g(1%吸收),加标回收率 95%~100%。

血样经 2 000r/min 条件下离心,移取 1mL 血清,加 4mL 5% NH_4NO_3 水溶液,直接进样测定;对血红蛋白样品,取 1mL 试样,加 3mL 浓 HNO_3 和 2mL $HClO_4$,电热板上 300~400℃ 消解 15min,蒸发近干,加 1mL 二次石英蒸馏水和 4mL 5% NH_4NO_3 水溶液后进样测定。测定条件是:波长 670.8nm,狭峰 0.4nm,灯电流 7.5mA,进样体积 20μL。加热程序:80~120℃ 干燥 3s,800℃ 灰化 30s,2 600℃ 原子化 10s,2 800℃ 清洗 3s。Ar 气流速 150mL/min,原子化时停气。用 Ne 发射的 671.7nm 作光源校正背景。涂钨石墨管的制备同文献[101]。

齐文启等[102]亦曾提出用电热原子吸收光谱法直接测定血清中锂,使用仪器为 IL951 Vedeo 2 型 AAS 仪。该法基于在血清中预先加入$(NH_4)_2SO_4$,使其因与血清中 Cl^- 和 Ca^{2+} 形成 NH_4Cl 和 $CaSO_4$ 消除氯和钙的干扰,用稀释法消除血清中钠的干扰,直接测定血清中锂。锂浓度在 0.04~30ng/g 或 30~3 000ng/g 范围内,校正曲线呈线性。8 份血清样各进行 9 次测定,RSD=3.04%~1.26%,标准加入 25ng/g Li,回收率 91.6%~98.8%,10ng/g 时回收率 104%~107%。

测定步骤：在 0.1mL 10%$(NH_4)_2SO_4$ 和 0.25mL 3 200μg/mL Na^+ (NaCl)溶液中分别加入 0,5,10,20,30μg 标准 Li，二次水定容至 1mL。血清样用 10%$(NH_4)_2SO_4$ 稀释 4 倍。直接进样制作校正曲线和测定血清中 Li。测定时用锂灯 670.8nm 为主灵敏线，灯电流 5mA，Zr 灯 670.2nm 作背景校正线，灯电流 10mA。升温程序干燥：95℃ 10s，130℃ 10s；灰化：130～900℃ 20s，900℃ 10s；原子化：2 200℃ 10s。进样体积 10μL。

（六）流动注射火焰原子吸收法测定尿中 Li 和 Ca，Mg[103]

本法的主要优点是尿样不需预先稀释，且相对于传统的火焰原子吸收光谱法，Ca，Mg 和 Li 的检测线性范围，分别由 5mg/L、0.5mg/L 和 3.0mg/L 扩展到 400mg/L、120mg/L 和 500mg/L。因此，更适合于临床尿样中 Ca，Mg 和 Li 浓度较高的样品测定，减少手工稀释误差和缩短分析时间。40μL 酸化为 pH1～2(对 Ca，Mg)或未酸化的(对 Li)尿样被注入有四级串联稀释单元的流动注射管路的第一稀释单元，随载流(对 Ca，Mg 为 0.24%的 La_2O_3 溶液，对 Li 为 0.38% KCl 溶液)经过四级稀释单元喷入火焰测定。同样条件(表 7-6-2)测定含 5% HNO_3 的 Ca，Mg 和 Li 标准溶液。峰高值定量，当其 RSD≤10%时读数。非线性拟合工作曲线。

表 7-6-2　PE FIAS^{TM} 400 型仪工作参数

参数＼元素	Ca	Mg	Li
波长(nm)	422.7	285.2	670.8
狭缝(nm)	0.7	0.7	0.7
读出时间(s)	7.0	7.0	10.0

（七）阳离子交换树脂在线富集/火焰原子发射光谱法直接测定尿中锂[104]

本法采用 732 磺酸型阳离子交换树脂在线富集，4mol/L 盐酸洗脱，FAES 法直接测定尿中锂，绝对检测限达 7.5ng，标准加入 1.00μg Li 的 5 次尿样测定，其 RSD＝4.7%。本法可消除尿中有机物(特别是多元醇和蛋白质)的干扰，但尿中 Na^+ 等使锂峰变矮，并出现拖尾现象，因此，应采用标准加入法定量。

柱准备：ϕ＝0.25～0.42mm 的 732 磺酸型阳离子交换树脂用 6mol/L 盐酸浸泡 24h 后，用蒸馏水洗至无 Cl^- ($AgNO_3$ 检验)；用时用 6mol/L 硝酸浸泡玻璃管柱和玻璃丝 24h，并洗净。然后装柱，ϕ＝10mm、H＝60mm(Li 量少时可缩短)。

尿样测定：5.0mL 尿样，分别加入 0.00、0.50、1.00、1.50μg Li 标准，蠕动泵以 1mL/min 输送到富集柱。换二通阀流向，利用助燃气产生的负压，将洗脱剂 4mol/L 盐酸吸入并通过富集柱进行洗脱，洗脱液直接进入原子发射光谱仪的雾化器，按最大发射峰值定量。仪器参数为：测定波长 670.78nm，光谱带宽 0.19nm，空气流量 9.5L/min，乙炔流量 2.1L/min，火焰高度 15mm。

（八）火焰原子发射光谱-一阶导数法测定血清或尿中锂[105]

血清和尿样用水稀释后直接用于测定。采用三缝燃烧器和空气-乙炔火焰。从 669nm 到 673nm 扫描发射并求一阶导数。用 670.8nm 线附近的峰-峰值作背景校正，峰-峰值定量。测试结果表明无明显的基体效应。血清中 Li 的检出限为 0.09μg/L。血清和尿中 Li 测定的相对标准偏差(n＝10)分别为 1.5%和 8.6%，回收率 99%～106%。

（九）石墨炉原子吸收法测定尿和血中锂[106]

本法用水溶性钽盐原位涂敷石墨管，改善预原子化的稳定性和提高灵敏度，原子化期间使用 30mL/min 低气速流量以限制背景干扰，从而毋需背景校正。特征质量 0.98pg Li。本法已用于血清、尿及鼠肾穿刺流体中锂的测定。

仪器及操作参数：PE 3030 原子吸收光谱仪，HGA 600 型炉，AS-60 自动进样器，PE 热解石墨涂层石墨管。石墨管涂钽的炉操作参数和样品分析仪器操作参数见表 7-6-3 和表 7-6-4。

标准和钽修饰溶液：锂标准溶液由含锂 1mmol/L 的火焰光度计用标准溶液(BDH，内含 140mmol/L Na 和 5mmol/L K)用 1%(V/V)HNO_3 稀释成 40μmol/L 贮备液，再用去离子水稀释至所需浓度的标准操作溶液。钽修饰剂溶液为原子吸收光谱用标准，含钽为 1g/L 的六氟钽酸铵水溶液或六氟钽酸铵的饱和水溶液(含钽约 50g/L)。

样品分析：血样收集于 10mL 聚苯乙烯管，使其凝聚，血清分离后贮于 3mL 聚苯乙烯管，－20℃冷冻贮存备检。测定前用等体积 10%(V/V)HNO_3 沉淀蛋白后测定(对药物学血清锂稀释 1 000 倍)；24h 尿样集于聚苯乙烯桶中，不加任何防腐剂。摇匀后分取 25mL 于聚苯乙烯容器中，冷冻贮存备用。测定前用 5%(V/V)HNO_3 稀释 5～10 倍后测定；鼠肾穿刺液由玻璃刻度管取 30～70nL，用 50μL 去离子水稀释于聚苯乙烯微形瓶中测定。

石墨管热解涂钽：按表 7-6-3 中 1～3 步参数重复两次注入六氟钽酸铵饱和水溶液每次 75μL 或重复 10 次注入 1g/L 钽水溶液，每次 99μL，再按第 4 步参数执行。

表 7-6-3　石墨管涂钽的炉参数

步骤	温度(℃)	斜坡时间(s)	保持时间(s)	Ar 气流速(mL/min)	步骤	温度(℃)	斜坡时间(s)	保持时间(s)	Ar 气流速(mL/min)
1	80	20	1	300	3	600	5	10	300
2	120	90	10	300	4	2 500	1	5	300

表 7-6-4　样品分析仪器参数和炉参数

步　骤	温度(℃)	斜坡时间(s)	保持时间(s)	Ar 气流速(mL/min)
1	90	1	1	300
2	120	20①/30②	5	300
3	1 250	1①/5②	5①/10②	300
4	20	1	10	300
5	2 100	0	5	30
6	2 400	1	5	300

波长 670.8nm；狭缝 0.7nm；积分时间 5s
积分吸光度；样品体积 25μL；重复次数 2

①水和穿刺样；②血清和尿样

(十)流动注入-电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定人血清中 Li，Sr 等[107]

本联用技术将一液相色谱的进样系统直接连接到 ICP 的雾化器供样品的流动注入。样品事先不稀释，100μL 样品经 LC 的注入阀直接注入以 1mL/min 连续流动的水载流中通向 ICP 的雾化器。ICP 发出的信息同时由单色器(对 Li)和多色器(对 Sr，Cu，Fe，Mn 和 Zn)采集。仪器工作参数见表 7-6-5。本法用外标法定量，为了对血清中蛋白质和 Na^+ 的背景干扰进行校正，采用事先在去离子水中透析 24h 的牛血清白蛋白溶解在 12.5mmol/L Na_2HPO_4-112mol/L NaCl-5.0mmol/L KCl 缓冲中配制基体匹配液，再由此基体配匹液稀释各单元素标准贮备液来制备各元素的标准操作溶液。蛋白质含量在标准操作溶液中的含量为 6.34%。在含 6.34%蛋白质基体中，各元素含量在 0～10mg/L 范围内，工作曲线呈线性，相关系数≥0.998 8，$n=5$。各元素的检测波长(nm)和检出限(空白的 2s 计，ng/g)分别是 Li：670.78，4.3；Sr：407.77，0.13；Cu：324.75，7.4；Fe：238.20，3.3；Mn：279.08，57.0；Zn：213.85，4.6。本法可在 50min 内完成 10 个血清样(每个测定 4 次)和相应标准的测定。

表 7-6-5　仪器工作参数

ICP-AES Labtam P1000 型	频率	27.12MHz
	正向功率	1.0kW
	反射功率	<3W
Ar 气流速	冷却气	12L/min
	辅助气	<1L/min
	雾化气	0.6L/min
雾化器	Meinhard 型同心雾化器	
单色器	焦距 0.75m，1 200 线/mm	
多色器	焦距　1m	
样品注入泵	岛津 LC-9A 型	
注射器	Rheodyne 7125 型，100μL	

(十一)电感耦合等离子体-质谱直接测定血清中锂[108]

本法直接将血清样适当稀释，以 Be 作内标元素消除基体干扰，并采用一定的进样次序以降低记忆效应测定血清中锂。对于平均含量为 1.377μg/L 的 6 个液态血清参考样，每个样测定 6 次，SD 为 0.051μg/L；对于平均含量为 15.04ng/g 的冻干血清，4 个样每样亦测定 6 次，SD 为 0.52ng/g。全蛋粉和食品样经消解后亦可用本法测

定。

仪器及操作参数：英国 VG plasma Quad 型 ICP-MS 仪，Meinhard Tr-30-A3 雾化器，硼硅玻璃制双通水冷雾化室，操作参数见表 7-6-6。

表 7-6-6　ICP-MS 操作参数

等离子体		离子取样
功率：入射	1.35kW	取样锥：镍制，1.0mm 孔径
反射	<10W	截取锥：镍制，0.75mm 孔径
气流：冷却气	13L/min	取样高度：线圈上 10mm
辅助气	0.5L/min	真空
雾化气	0.730L/min	膨胀段：2.4mbar
蠕动泵：	0.9mL/min	中间段：1.0×10^{-4}mbar
雾化器：Meinhard Tr-30-A3		分析器段：4.0×10^{-6}mbar
雾化室：双通 Scott 型，水冷		

标样和样品测定：液态血清 5mL，用 0.14mol/L HNO_3 稀释 5 倍；冻干血清 500mg 先用 6mL 水在聚四氟乙烯烧杯中溶解（此时若用 HNO_3 溶解会引蛋白质沉淀），再转入 25mL 容量瓶中。加入 2.5mL 含 Be 为 100μg/L 的铍盐溶液，以 0.14mol/L HNO_3 定容，其 Be 浓度为 10μg/L。溶液配制所用容器均为聚乙烯质并仔细清洗。同时制备试样空白溶液。事前，调节离子透镜电压和 ICP 操作参数，以获得最高的灵敏度，并用一多元素标准溶液进行质量校正，以获得最佳的质量对应通道。然后按表 7-6-6 所列参数，以扫描方式采集数据进行定量测定。为降低记忆效应，测量顺序是：试样空白，试样，标准溶液，标准锂溶液（10μg/L，由碳酸锂溶于水制备）。每种溶液测量 3 次。不同溶液之间，用 0.14mol/L HNO_3 冲洗进样系统至少 2min。每种溶液所得^{7}Li 信号（峰值 0.8u 附近的峰面积）被内标^{9}Be 信号除，以归一化。试样溶液的归一化平均值扣除空白归一化值计算浓度。

Fleishman 等[109]亦曾提出纸色谱法预分离-同位素稀释-质谱法测定血浆或尿中锂。0.2～0.4mL 血浆或 0.01～0.1mL 尿样中加入 0.1mL 以 LiCl 形式存在的含 0.1nmol ^{6}Li 的 HCl(0.1mol/L)溶液，红外灯下干燥。残渣用 0.1mol/L HCl 浸取 15min。浸取液干燥后溶解在 50～100μL 30% H_2O_2 中，再干燥，残渣溶于 50μL 0.1mol/L HCl 中，以乙醇为溶剂经纸色谱分离。剪下含 Li 谱带，用水洗涤并沉积到 MS 探头上进行测定。

（十二）Li^+ 选择电极法测定血清中锂

Suzuki[110]设计合成了 11 种对 Li^+ 有高选择性的离子载体——14-冠-4 衍生物。其中筛选出的十氢化萘-14-冠-4 作成的 Li^+ 选择性电极，其选择性 $L^+/Na^+>1000$。选择性电极是由 2%～3% 上述离子载体、70% 双-(1-丁苯基)己二酯作膜溶剂，26%～27% 的 PVC 所做成的 100μm 厚、直径 6mm 圆膜粘贴在离子选择性电极管的顶端制成。测试时的电池组成为 Ag/AgCl/3mol/L KCl/0.3mol/L NH_4NO_3/测试溶液/膜/0.1mol/L LiCl/AgCl/Ag。电极使用前需在 0.1mol/L LiCl溶液中活化 24h 以上。该电极已应用于临床血清中 0.15～15mmol/L Li 的测定。

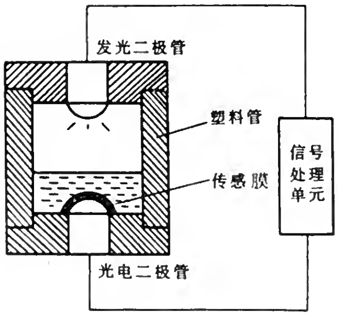


图 7-12 测定锂的光电二极管传感装置示意

霍希琴等[111]将一种开链酰胺型锂离子选择性中性载体 ETH 1801 和一种亲脂性 pH 指示剂——耐尔兰衍生物 ETH 2439[112]结合在增塑的聚氯乙烯膜中，利用在 pH 缓冲溶液中 Li^+ 浓度变化将引起该膜颜色变化的特性，将该膜涂敷在光电二极管光敏区，并与一个能发出锐线光的发光二极管组装在一起，构成一种新型的锂离子选择性传感装置（图 7-12）可用于服用锂制剂治疗狂郁型精神病人血清锂（通常在 0.7～1.5mmol/L）的测定。测定时，用 pH 5.9 的 0.1mol/L $MgAc_2$-HAc 缓冲溶液将血清稀释一倍，供标准加入法测定。为避免血清中 Na^+ 的干扰，标准锂（LiCl）溶液中固定钠离子背景浓度为 140mmol/L。

三、水样中锂的测定

（一）天然矿泉水中锂的测定[113]

5mL 水样于 10mL 容量瓶中，加入 KCl 和 NaCl 水溶液，使至定容后 K^+ 和 Na^+ 各为 2 500mg/L，水定容后，用原子吸收光谱仪，以空气-乙炔火焰在 670.8nm 处测定吸光度，观察高度 7.5cm，分取一定量 LiCl 标准溶液，同样

条件测定。工作曲线法定量。

(二)直流等离子体原子发射光谱法测定天然水中痕量锂[114]

天然水中锂的含量甚微，一般约在 0.01mg/L 左右，虽然直流等离子体原子发射光谱法对锂共振线 670.8nm 的检出限可达 0.002mg/L，但由于天然水中常量钙和镁，特别是钙的散射光干扰非常严重，对锂进行直接准确测定是不可能的，采用锂的次灵敏线，由于检出限的限制，亦不能满足天然水中锂的测定。在天然水样中加入一定量碳酸钾沉淀钙和镁，可有效地分离这些干扰元素，同时利用钾对锂测定的增感作用，准确度得到很大改善。检出限基本达到仪器单元素检出限 0.002mg/L。天然水样 10mL 中加入 K_2CO_3(含 K 100mg/mL)溶液 0.5mL，摇匀后静置 4h，待沉淀完全后上机测定。仪器及工作参数：Spectra Span ⅢB 型直流等离子体原子发射光谱仪，狭缝宽 50μm，高 300μm；雾化器压力 1.8×10^5 N/cm^2；蠕动泵提升样品速率 1.6mL/min；积分时间 10s，积分次数 3。

第七节　痕量稀土元素的测定

一、引　　言

稀土(Rare Earth，简称 RE)元素包括原子序数从 51 到 71 的镧系元素以及同为ⅢB 族的钪(原子序数 21)和钇(原子序数 39)，总共 17 个元素。

RE 元素

铈组

Sc	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu
钪	镧	铈	镨	钕	钷	钐	铕

钇组

Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Y	Tm	Yb	Lu
钆	铽	镝	钬	铒	钇	铥	镱	镥

在分离工艺上常将其分类为铈组(轻)稀土和钇组(重)稀土。自然界中，稀土元素总是共生的，以 RE_2O_3 计，约占地壳的 0.016%。原子序数为偶数的稀土元素在地壳中的相对丰度高于原子序数为奇数的稀土元素。稀土元素通过吸收方式进入植物体，通过环境接触和食物链进入动物和人体。

稀土是典型的金属元素，其金属活泼性仅次于碱金属和碱土金属。在 17 个稀土元素中，金属活泼性由钪、钇、镧递增，但由镧至镥递减，即镧是最活泼的稀土元素。由电子层结构决定，稀土元素最常见的氧化态是 +3，而又常出现 Ce^{4+}，Pr^{4+}，Tb^{4+} 和 Dy^{4+} 以及 Sm^{+2}，Eu^{+2}，Tm^{2+}，Y^{2+}，Ce^{2+} 和 Nd^{2+} 等氧化态。

稀土元素的 4f 电子被外层的 $5s^2\,5p^6$ 电子屏蔽，不易参与化学键合作用，离子半径较大，对阴离子配体的吸引力亦较弱。因此，稀土离子与无机配体主要通过静电引力形成稳定性较弱的离子缔合物，与一般有机配体形成的配合物稳定性亦不大，只有与某些强螯合剂，如 EDTA 胺基上的氮原子、酸性磷型萃取剂中磷酰基上的氧原子配位时，由于配位电场作用强，引起 4f 电子杂化，表现出部分共价配键性质，配合物的稳定性才较高。

稀土元素广泛存在于生物体内，但含量甚微。植物体内含量约 0.002%～0.003%，人体中含量一般为 0.007%。因此，生物样品中稀土的测定要求方法的灵敏度较高。另一方面，由于各稀土元素间化学性质十分相近，稀土分量的测定更为困难。单一稀土的测定不仅要求利用各稀土元素化学性质上的差异，还需充分利用其电子层或核结构上的微小差异表现在光谱学、质谱学甚至核反应性质上的差别才能实现。表 7-7-1 是近年国内学者利用 ICP-MS 法测定的人体内脏中各稀土元素的含量情况。从表 7-7-1 结果可见，人体脏器稀土元素含量不同，

表 7-7-1　内脏中稀土元素的含量(ng/g，干重)[115]

元素	质量	例数	波动范围①			M②			GM③		
			肺	肝	肾皮质	肺	肝	肾	肺	肝	肾
La	139	13	49.24～380.03	62.31～587.75	78.64～191.15	200.20	189.24	85.72	163.22	164.47	91.63
Ce	140	13	183.76～10 191.82	134.79～836.58	20.08～59.48	731.95	412.35	28.51	762.69	424.48	30.92
Pr	141	13	6.75～101.20	4.68～33.17	0.34～2.35	30.07	17.48	0.90	26.42	15.91	0.93
Nd	146	13	27.56～310.66	5.64～182.54	3.70～11.35	99.01	50.02	6.07	91.64	51.61	5.83
Sm	147	13	2.75～28.12	0.34～56.83	0.63～1.35	10.26	3.27	0.64	8.49	3.18	0.64
Eu	151	13	0.012～4.93	0.19～19.91	0.012～0.74	1.75	0.56	0.115	0.93	0.38	0.082

续表

元素	质量	例数	波动范围[①]			M[②]			GM[③]		
			肺	肝	肾皮质	肺	肝	肾	肺	肝	肾
Gd	157	13	3.43～32.13	0.87～45.64	0.21～1.63	11.65	4.88	0.63	12.35	5.58	0.62
Tb	159	13	0.005～3.12	0.005～9.31	0.005	0.53	0.14	0.005	0.26	0.86	0.005
Dy	162	13	1.45～4.89	0.010～31.94	0.29～1.28	0.27	0.182	0.56	6.12	0.13	0.53
Ho	165	13	0.004	0.004～4.96	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.007	0.004
Er	166	13	0.012～10.32	0.01～24.58	0.06～0.52	2.26	0.01	0.02	0.27	0.27	1.00
Tm	169	13	0.007～0.72	0.007～9.99	0.007	0.007	0.007	0.007	0.02	0.01	0.007
Yb	172	13	0.60～10.29	0.016～33.74	0.02～0.62	3.08	0.54	0.24	3.15	0.39	0.21
Lu	175	13	0.008～1.39	0.008～12.94	0.008	0.008	0.009	0.008	0.04	0.02	0.008
Y	89	13	9.41～92.24	1.86～27.82	2.22～4.48	33.21	7.09	3.35	32.12	7.08	3.25

注:①含量范围;②中位数;③几何均数。

轻稀土高于重稀土。轻稀土中又以 La, Ce 含量最高，其次为 Nd, Pr;重稀土中以 Y 含量最高。各脏器中肺脏稀土含量最高，其中 Ce 含量为肝脏的 1.8 倍，为肾及其它脏器的 24 倍以上;以 La 和 Ce 作比较，其分布次序为肺＞肝＞肾皮质等。

表 7-7-2 是某些方法用于稀土元素测定性能的比较。

表 7-7-2　稀土元素分析方法的性能比较[①]

分析方法	直接固体分析	直接液体分析	多元素分析	痕量分析	精度	抗干扰能力
火焰原子发射 (FES)	D	A	C	C	A	C
火焰原子吸收 (FAAS)	D	A	D	C	A	C
石墨炉原子吸收 (GFAAS)	C	A	D	A	B	C
电弧原子发射 (AES)	A	C	A	B	C	C
等离子体-原子发射[②] (ICP-AES)	C	A	A	A	A	A
X 射线激发光学荧光 (XEOF)	A	D	B	A	B	C
X 射线荧光光谱 (XRF)	A	D	A	C	A	C
火花源质谱 (FS)	A	D	A	A	C	A
中子活化分析 (NAA)	D	A	A	A	A	A

注:①A:很好;B:好;C:一般;D:差。

②采用各种改性的原子化器。

二、人发中稀土元素的测定

(一)分光光度法测定人发中稀土总量[116]

本法基于 pH 1.8 氯乙酸-氢氧化钠缓冲介质中，各稀土元素离子室温下能迅速与稀土总量试剂 4,6-二溴偶氮胂Ⅲ(2-(2-胂羧基苯偶氮)-7-(2-胂羧基-4,6-二溴苯偶氮)-1,8-二羟基-3,6-二磺酸萘)形成 λ_{max}和 ε 均相近(表 7-7-3)的 1∶4 紫红色配合物，并利用抗坏血酸和 EDTA 作掩蔽剂消除 Fe^{3+} 和 Bi^{3+}，ZrO_2^{2+}，Th^{4+} 等的影响和使用混合稀土氧化物配制标准溶液，从而发样经消解后，毋需萃取，即可直接测定其中稀土总量。

稀土元素标准溶液：由包头和江西稀土提取的混合稀土元素氧化物经 800℃ 灼烧，用盐酸溶解(可加数滴 H_2O_2)配制成 1mg/mL 的 RE_xO_y 标准溶液，用时逐步稀释。

测定步骤：250mL 烧杯中，发样用蜂花牌洗发膏和水反复洗涤，最后用丙酮浸泡 3min，再用水洗净，于 60℃ 烘干。剪成 0.5～1mm 小段，准确称取约 0.2g 发样，加入 HNO_3-$HClO_4$(5+1)约 10mL，于 80～100℃ 水浴加热溶解，待溶液为橙红色时，移至电热板上加热，直至溶液转为无色。蒸至近干，加少量水溶解，并定量转移和定容于 25mL 容量瓶中待测。25mL 容量瓶中，移入适量发样消解液(稀土氧化物含量在 5μg 内)，加入 5% 抗坏血酸 2.5mL，0.1～0.2mol/L EDTA 水溶液 5mL，pH1.8 氯乙酸-氢氧化钠缓冲溶液 5mL 和 0.05% 4,6-二溴偶氮胂Ⅲ水溶液 2.5mL，以水定容，摇匀，放置 15min 后，在分光光度计上，用 5cm 比色皿，于 640nm 测定吸光度。同时作空白试验和用 RE_xO_y 标准溶液制作工作曲线。

表 7-7-3 各稀土元素配合物的光度特性

RE	λ_{max} (nm)	$\Delta\lambda$① (nm)	$\varepsilon\times10^5$	RE	λ_{max} (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	$\varepsilon\times10^5$
La	632.9	108	1.09	Dy	637.5	113.5	1.21
Ce	634.5	110	1.18	Ho	638.0	113.5	1.00
Pr	634.5	110	1.33	Er	639.0	114.5	0.94
Nd	635.5	111	1.13	Tm	639.5	115	0.65
Sm	636.5	112	1.25	Yb	641.7	115.9	0.34
Eu	637.7	113	1.26	Lu	640.4	117.0	0.40
Gd	637.5	113	1.19	Y	637.0	112.5	0.84
Tb	637.0	112.5	1.30				

注：①4,6-二溴偶氮胂Ⅲ的 $\lambda_{max}=524nm$。

该法灵敏度高，选择性好，可测定人发中 $5\times10^{-7}g$ 的稀土总量，大量钙、镁、铝和铁等不干扰测定。稀土氧化物含量在 0～5μg/mL 范围内(5cm 比色皿)符合比耳定律。加标回收率为 95.3%～108.3%，相对标准偏差 4.36%($n=11$)。

(二)螯合树脂分离富集光度法或极谱法测定人发、结石等生物样品中稀土总量[117]

采用大孔螯合型丙烯酸系氨羧基离子交换树脂，在 pH4.5，浓度为 0.10mol/L 的 α-羟基异丁酸富集痕量稀土，以 0.1mol/L HCl 为淋洗剂，可定量洗脱稀土并与 Ca，Mg，Fe，Cu 分离，继之可用光度法或极谱法测定人发、结石、猪肝、葡萄、草莓、黄瓜等生物样品中痕量稀土的测定。

一定量的生物样品经消解后，用适量 3mol/L HCl 溶解消解剩余物准备过柱。

大孔螯合型丙烯酸系氨羧基离子交换树脂(706)，上海树脂厂产，粒度 80～120 目。先用 3mol/L NaOH 浸泡 24h，去离子水洗至中性，再用 6mol/L HCl 浸泡 24h。去离子水洗至中性后装入 φ8～10×100mm 聚乙烯柱中，树脂床体积 2mL 备用。

含稀土的消解液中加入 1mL 60% 磺基水杨酸，用氨水调至 pH=3～4，加入 pH 4.5 浓度为 0.15mol/L α-羟基异丁酸，并使其浓度保持 0.10mol/L 后，以 2～3mL/min 流速全部过柱。用 0.1mol/L α-羟基异丁酸和去离子水各洗柱三次，最后用 0.10mol/L HCl 洗脱稀土，定容备测。树脂柱用 25mL 3mol/L HCl 淋洗，去离子水淋洗至中

性后备下次使用

适量稀土洗脱液，依次加入 5.5mL 1×10^{-2}mol/L 氯化十二烷基吡啶水溶液，0.5mL 1×10^{-2}mol/L 邻菲啰罗啉水溶液，10mL 1×10^{-3}mol/L 漂蓝 6B 水溶液，以 pH 9 的 $NH_3\cdot H_2O$-NH_4Cl 缓冲溶液定容至 25mL。用 3cm 吸收池，以试剂空白为参比，于 630nm 处测定吸光度，工作曲线法(由混合稀土氧化物配制标准溶液)定量。混合稀土含量在 0～10μg/25mL 范围内与吸光度呈线性关系。亦可取适量稀土洗脱液按文献[118]所述方法，测定 －1.50V(vs.SCE)处稀土-罗丹明 B-二苯胍配合物的导数极谱波，按工作曲线求出生物试样中的稀土元素总量。0～2μg/10mL范围内，峰电流与浓度呈线性关系。

(三)催化动力学光度法测定人发中稀土总量[119]

发样经消解，并利用 PMBP(1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑酮-5)苯溶液萃取分离共存元素后，反萃入水相，基于稀氨水介质中痕量稀土元素对 H_2O_2 氧化邻苯二酚紫的褪色反应的催化作用建立的催化褪色光度法。稀土总量测定范围 0～0.5μg/25mL，检出限 1.28×10^{-11}g/mL。

准确称取 2g 洗净、干燥后的发样于 50mL 烧杯中，加入 5mL HNO_3、10mL H_2O_2，盖上表皿，在电炉上低温加热至全部消解，并继续加热至无烟冒出为止。冷却后，加少量水溶解残渣并定量移入 60mL 分液漏斗中，再加水 10mL，5％抗坏血酸水溶液 1mL，20％磺基水杨酸水溶液 2mL 及溴甲酚绿-甲基红混合指示剂两滴，用 1∶10 氨水调至溶液刚变蓝绿色，用 5％盐酸调至溶液为蓝紫或黄绿色，加入 pH 5.5 的 HAc-NaAc 缓冲溶液 3mL，摇匀后再加入 0.01mol/L 的 PMBP 苯溶液 10mL，振荡 1～2min，分层后弃去水相，用水洗淋有机相 1～2 次。在有机相中加入 8-羟基喹啉的甲酸溶液(0.3g 8-羟基喹啉溶于 1L 1％甲酸水溶液配制而成)5mL，反萃取 2min，弃去有机相，用 50mL 烧杯承接反萃液，加入 2mL HCl 和 H_2O_2 并在电炉上蒸干，用水浸取稀土元素并转移至 50mL 容量瓶中，水定容待测。移取此溶液 5mL 于 25mL 比色管中，加入 0.1mol/L 氨水 0.6mL，2×10^{-3} mol/L 邻苯二酚紫 0.6mL 和 1∶1 H_2O_2 0.6mL，用水定容摇匀后，放入(90±0.5)℃水浴中加热 9min，迅速取出于冷水中冷却 2min，用 3cm 池，以水为参比于 590nm 处测量吸光度 A_t。同时作空白试验吸光度为 A_0。计算催化褪色反应的速率 $\log\frac{A_0}{A_t}$值。同样步骤制作工作曲线，混合稀土标准溶液由 Y_2O_3，La_2O_3，$Ce(NO_3)_3$，Nd_2O_3 的盐酸溶液按一定比例配制而成。稀土元素含量在 0～0.5μg/25mL 范围内与 $\log\frac{A_0}{A_t}$值呈良好线性。由工作曲线回归方程计算试样中稀土元素含量。

(四)荧光光度法测定人发中 Ce[120]

本法采用 HNO_3-$HClO_4$ 消解样品，PMBP(1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑啉酮)萃取分离、富集 Ce，利用 Ce^{3+} 的荧光测定人发中 Ce，$\lambda_{ex}=251$nm，$\lambda_{em}=358\sim360$nm，CeO_2 浓度在 0.02～1μg/25mL 范围内与荧光强度呈直线关系。100 倍其它稀土不干扰，其它元素(mg)K，Na 和 Mg(100)，Ca(20)，Al(3)，Ti(1)不影响测定。Fe(Ⅲ)干扰严重，仅允许 5μg 共存，在 500mg 盐酸羟胺存在下，可允许 20μg 共存。P，Si 和 N 等在溶样和萃取过程中已除去。本法还可用于大米等植物试样中 Ce 的测定。洗净破碎的试样 2g 于 100mL 锥形瓶中，加入 25mL 浓 HNO_3 和 5mL 浓 $HClO_4$，低温加热至试样完全溶解，继续加热至 $HClO_4$ 冒烟，待溶液体积为 1mL 左右冷却。加水 10mL，加热煮沸后将溶液转移至 100mL 分液漏斗中，加入 50％(*W*/*V*)硫氰酸铵溶液 2.5mL，10％(*W*/*V*)磺基水杨酸溶液 2.5mL，0.5％二甲基黄指示剂一滴，滴加稀氨水(1∶3)至溶液刚呈黄色，继之加入 pH 5.5 的 NaAc-HAc 缓冲溶液 5mL，1％的 PMBP(*W*/*V*)醋酸丁酯溶液 10mL，振荡 2min，放置分层弃去水相。加入 pH 5.5 的 NaAc-HAc 缓冲溶液 1mL，水 9mL，振荡 1min，放置分层弃去水相。加入 2％ HCl 20mL，振荡 2min 反萃铈于水相，待水相清亮后将其放入 100mL 烧杯中，加入浓 HNO_3 5mL，浓 $HClO_4$ 2mL，低温加热至 $HClO_4$ 冒白烟，40s 后取下，稍冷后加入 10mL 水，加热至沸后加 5％盐酸羟胺溶液 1mL，将溶液定量转移到 25mL 比色管，用水定容。摇匀后在日立 850 型荧光分光光度计上，$\lambda_{ex}/\lambda_{em}=251/358\sim360$nm 测定荧光强度，同时作试剂空白和标准。工作曲线定量。CeO_2 标准溶液由 0.1g CeO_2 用 HNO_3-H_2O_2 溶解，加 1％ NaF 数滴助溶，加 $HClO_4$ 并加热赶尽 F^- 和 H_2O_2，定容于 100mL。用时稀至含 CeO_2 1μg/mL 的 5％ $HClO_4$ 溶液。工作曲线由 0，0.1，0.2，0.4，0.6 和 0.8mL 1μg/mL CeO_2 标准溶液于 25mL 比色管中，加 $HClO_4$ 1.5mL、5％盐酸羟胺 1mL，加水定容，摇匀后按试样同样条件测定荧光强度。试验表明 PMBP 萃取-1％ HCl 反萃取 Ce 的回收率＞90％。发样测定的 RSD≤10％。

三、软组织中稀土元素的测定

(一)电感耦合等离子体-质谱法测定人脏器中各稀土分量[121]

本法基于稀土元素在ICP中氢氧化物产率很低,其所形成的谱线干扰可以忽略;氧化物产生的谱线干扰由仪器软件提供的干扰系数法进行校正;采用Re作内标元素,增强或抑制被测元素的电离,从而使高浓度基体元素所引起的各元素灵敏度的标移得到补偿;由接口效应引起的非谱线干扰采用在样品序列中等间隔插入1%硝酸清洗,并间隔5个样品插入一次混合稀土标准溶液,对标准溶液漂移的校正来校正样品溶液的漂移。为减少接口堵塞和延长寿命,样品溶液中固体总量应<1mg/mL,酸度控制在1%~2%。

按前述混合酸消解法消解样品。在测定前定量分取10μg/mL铼内标贮备液(含1% HNO_3),用1% HNO_3稀释于样品、标准、空白溶液中,使其含量为10ng/mL。测量时仪器操作参数见表7-7-4。各种稀土元素的检出限和灵敏度参见表7-7-5。

表7-7-4 Elan 5000ICP-MS仪器操作参数

电感耦合等离子体参数	测量参数
RF功率:1kW	分辨率(10%峰高):0.6amu(H),0.8amu(Nor)
冷却气流量(Ar):15L/min	停留时间:30ms
辅助气流量(Ar):0.8L/min	重复次数:3
载气流量(Ar):0.85L/min	测量点峰:3
质谱仪参数	循环次数:10
分析室真空:1.0×10^{-5}乇(1乇=133.32Pa)	样品分析时间:72s/个
CEM电位:-3.9kW	样品提升率:1mL/min

表7-7-5 稀土元素的检出限(ng/mL)和灵敏度

元素	检出限	灵敏度①(PS/ng/g)	元素	检出限	灵敏度①(PS/ng/g)	元素	检出限	灵敏度①(PS/ng/g)
La	0.005	6 053	Eu	0.012	4 439	Er	0.012	2 878
Ce	0.013	3 329	Gd	0.026	2 244	Tm	0.007	9 508
Pr	0.005	8 953	Tb	0.005	9 162	Yb	0.016	2 799
Nd	0.015	2 262	Dy	0.014	2 492	Lu	0.0087	5 997
Sm	0.016	2 532	Ho	0.005	8 759	Y	0.0065	5 818

①灵敏度采用计数/秒/ng/g表示。检出限按15次1% HNO_3空白液测定值的3倍标准偏差计。

(二)溶剂萃取石墨炉原子吸收光谱法测定生物试样中钆

由于近年Gd-DOTA(四氮杂环十二烷四乙酸钆)已用作磁共振成像中对比剂,需要对其毒性、在人体中的生物分布的动力学进行研究。为此,Lian Liang等[122]提出,用PMBP(4-苯甲酰-3-甲基-1-苯基-2-吡唑啉-5-酮)的MIBK(甲基异丁基酮)溶液从消解液中萃取钆,继而反萃于盐酸中,用钽舟石墨炉原子吸收光谱测定钆的方法。每个钽舟进行150次测定灵敏度无明显降低,方法的特征质量和检出限(2SD)分别为1 000和2 060pg,对于Gd含量在0.92~72.0μg/g的四种组织样的各6次测定RSD为2.4%~10.3%,10种组织样的加标回收率为92.0%~99.3%

仪器及工作参数:PE产Zeemen 3030型原子吸收光谱仪,HGA-600石墨炉,AS-60自动进样器,钽舟由0.25mm厚的钽箔手工制成,两端压扁防止样品流失。超纯氩气、峰面积定量。石墨炉升温程序是:180℃,斜坡/保持时间5/10s,氩气流速300mL/min;300℃,斜坡/保持时间5/20s氩气流速300mL/min;2 500℃,斜坡/保持时间0/3s,氩气流速50mL/min;2 600℃,斜坡/保持时间1/3s,氩气流速300mL/min。

样品处理和测定：1g 湿组织样或 1.0mL 生物体液于带盖但又并不密封的聚四氟乙烯管中，用 1mL 浓 HNO_3 在 120℃ 消解 6h。所得透明消解液定量转移到 25mL 塑料杯中，使用 pH 计通过加入氨水或醋酸调节溶液 pH 6.7，将此溶液再定量转移到聚丙烯离心管中，并用高纯水稀释至 5mL，加入 1mL 6mol/L NH_4Ac 缓冲液（pH6.7），2.0mL 0.01mol/L PMBP 的 MIBK 溶液，振荡 2min，3 000r/min，离心 5min。移取 1.5mL MIBK 相液于 5mL 装有 0.5mL 0.15mol/L HCl 的聚丙烯离心管中，振荡 2min，3 000r/min 离心 5min。移取 0.4mL 水相到 5mL 聚丙烯离心管，真空条件下，用高速离心机以 5 000r/min 离心 10min 以完全除去水相中残留的 MIBK，水定容 5mL 后转入自动进样器的聚丙烯杯中，按上述操作条件测定。工作曲线法定量。各含 0，2.0，4.0 和 8.0μg Gd 的 5mL 标准溶液由 1g/L 钆的标准贮备液稀释而得。

四、钙化组织中稀土元素的测定

（一）萃取分光光度法测定人牙、骨中稀土总量[123]

本法基于 2-4-(氯-2-膦酸基苯偶氮)-1，8-二羟基-3，6-萘二磺酸（CPA-MA）与各稀土离子形成配合物的显色反应灵敏度高（$\varepsilon_{max}=7.5\sim8.5\times10^4$）、$\lambda_{max}$ 十分接近的特点，试样经 PMBP 萃取富集稀土后，反萃液在酸性介质中显色，即可测定人体牙骨以及经另行处理的动物内脏、血液中稀土元素总量。

手术刀片刮除牙齿表面污垢后，于 30% H_2O_2 中浸泡 5min，再用 3% H_2O_2 浸泡 30min。此时牙表面已洁白，用二次蒸馏水冲洗 5 次；骨骼经铰骨钳取出后，手术刀剥离骨膜、骨髓，丙酮中浸泡过夜脱脂，然后同牙齿处理。洗净、晾干的牙、骨试样放入坩埚中，置于马福炉内 680℃ 下灼烧 3h，冷却后称重，用硝酸、高氯酸消解完全并加热至冒尽白烟，加水溶解，定容至 50mL。用稀 HCl 或氨水调至 pH 4.5 并转移至 120mL 长颈分液漏斗中，加入 10mL 掩蔽剂（含 20% 磺基水杨酸和 60% 硫氰化铵并调至 pH 4.5 的水溶液），pH4.5 的 HAc-NaAc 缓冲溶液 5mL，10mL 萃取剂（0.3%PMBP 的环己烷-异戊醇，9∶1，*V*/*V* 溶液），剧烈振荡 3min，静置分层后弃去水相，最后用 0.02mol/L HCl 5mL 反萃取有机相 1.5min，反萃液放入 25mL 容量瓶中，然后依次加入 1mol/L HCl 1.4mL，1×10^{-3}mol/L CPA-MA 水溶液 2mL，摇匀后加 95% 乙醇 10mL，水定容，摇匀后以试剂空白作参比，于 666.4nm 处测定吸光度，由工作曲线（由含 La，Ce，Pr 的稀土标准溶液制作）求试样中稀土总量。本法线性范围 0～5μg/25mL，以空白 3σ 计检出限为 0.022μg/25mL，RSD（$n=7$）1.76%，平均回收率 99.75%。经萃取分离，牙、骨及动物组织中 Ca，Fe 等基体干扰已基本消除。

五、其它样品中稀土元素的测定

（一）电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定茶叶中稀土[124]

由于茶叶中基体元素 K，Ca，Mg，Al 及 Mn，Fe，Si 等，对 ICP-AES 测定稀土有严重光谱干扰，故而在样品消解后，通过阳离子交换树脂，选用 1mol/L HCl 和 2mol/L HNO_3 洗脱基体元素，继而用 7mol/L HNO_3 洗脱稀土，实现了稀土的分离和富集后用 ICP-AES 测定。

仪器及工作参数：Jarrell-Ash ICAP 900 SP 型等离子体直读光谱系统，焦距 0.75m，光栅 2 400 条/mm，具 50 个分析通道，其中 $N+1$ 通道为 0.5m Ebert 扫描分光计；2 500RF 发生器，2.5kW，27.12MHz，自动功率控制及自动调频，直角固定型喷雾器。入射功率 1.2kW，反射功率＜5W，冷却气 16L/min，雾化气 0.75L/min，辅助气无，试液提升量 1.5mL/min。观察高度工作线圈上方 18mm。测定过程中除 16 个稀土元素通道外，基体元素 K，Ca，Mg，Al，Mn，Fe 通道亦启用，通过实验求得元素间谱线干扰的校正因数，编入分析程序软件，由计算机在分析过程中进行背景校正。硅的干扰采用光谱位移器或空白扣除方式校正。

样品测定：烘干、磨碎的茶叶样品 5.00g 于瓷蒸发皿中，小火炭化，马福炉（525±20）℃ 灰化 7h。灰分用 1∶1 HCl 溶解，蒸干，再用一定量盐酸溶解定容至 20mL，此时盐酸浓度为 0.8mol/L。致密滤纸过滤除去硅杂质，用 15mL 0.8mol/L HCl 分几次洗涤沉淀和滤纸，滤液全部移至预先用 0.8mol/L HCl 平衡处理后的交换柱（φ10×100mm，80 目 1 号强酸性树脂），以 0.3mL/min 流速过柱进行离子交换。待试液流完后，先用 75mL 1mol/L HCl，再用 100mL 2mol/L HNO_3 淋洗基体元素（弃去此洗脱液），最后用 60mL 7mol/L HNO_3 以 0.5mL/min 流速淋洗全部稀土元素。将此稀土洗脱液加热蒸发近干，用少量 10% HCl 加热溶解残渣，移入 5mL 比色管，水定容，摇匀后按上述参数用 ICP-AES 测定各稀土元素含量。多元素标准溶液由光谱纯稀土氧化物，800℃ 灼烧后，先用 50% HNO_3 加热配制成 1mg/mL 各稀土元素贮备液，再用 10% HCl 稀释配制而成。测定时各元素的分析波长和检出

限见表 7-7-6。

表 7-7-6 各稀土元素的检测波长和检出限

元素	波长(nm)	检出限 (10^{-6}g/g)	元素	波长 (nm)	检出限 (10^{-6}g/g)	元素	波长 (nm)	检出限 (10^{-6}g/g)
La	398.852	0.002	Eu	381.967	0.002	Er	369.265	0.005
Ce	413.380	0.03	Gd	342.247	0.01	Tm	313.126	0.003
Pr	390.844	0.02	Tb	350.917	0.01	Yb	328.937	0.001
Nd	430.358	0.03	Dy	353.170	0.003	Lu	261.542	0.001
Sm	442.434	0.01	Ho	339.898	0.005	Y	371.030	0.002

用此法在信阳毛尖茶叶中检测出 La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Er, Yb 和 Y,总量约 4×10^{-6}g/g。

(二)电感耦合等离子体-原子发射光谱法快速测定水、土壤和植物样中稀土元素[125]

本法以 PAN 和 5-Br-PADAP 为联合沉淀剂,在 pH8 条件下沉淀水样中稀土及其它微量元素;以 HNO_3-$HClO_4$-HF 分解土壤或植株样品后,用 ICP-AES 测定其中稀土。测定下限$(0.0\sim1)\times10^{-9}$g/g,回收率 88%~99%,RSD 2.4%~3.6%,该法使用试剂少,流程短,适于批量测定。

试样制备:0.5L 或 1L 水样用稀氨水(或盐酸)调节 pH8,加入 0.3%PAN 无水乙醇溶液和 0.2% 5-Br-PADAP 无水乙醇溶液各 5mL,在 60~80℃电热板上保持 30min,室温静置 1~2h,中速滤纸过滤,pH 8 水洗 6~7 次后用水再洗 2 次。沉淀连同滤纸转入 50mL 烧杯,加适量硝酸和高氯酸,待溶液清亮后蒸干,用盐酸赶净硝酸,盐酸溶解残渣,蒸至 0.5mL,水定容至 5~10mL 待测;100mg 土样于塑料坩埚中,加 HNO_3-$HClO_4$-HF(10∶1∶5, V/V)20~30mL,待全部溶解后蒸干,用盐酸赶净其它酸后,水定容至 10mL 待测;适量洗净、干燥粉碎的植株样于 500mL 烧杯中,加硝酸、高氯酸消解,待溶液清亮后转入塑料坩埚,加氢氟酸除硅,加盐酸溶解残渣,水定容至 10mL 待测。

仪器及工作参数:它激式高频等离子光源,端视矩管装置,输出功率 1.2kW;载气压力 2kg/cm^2;PGS-2 光栅光谱仪,光栅刻线 1 302 条/mm,中心波长 380.0nm,狭缝 13μm;天津Ⅱ型相板曝光 40s;分析线 Ce 413.380nm, La 379.478nm, Y 371.029nm, Y 354.901nm, Yb 369.419nm。

(三)稀土-钙黄绿素配合吸附波测植物中稀土[126]

在 0.1~0.5mol/L NH_3-NH_4Ac pH 9~9.6 的介质中,钙黄绿素在 -1.0V(vs. SCE)有一导数峰(p_1),加入 La^{3+} 后,p_1 峰降低,而在 -1.13V 产生一络合吸附波峰(p_2),用 p_2 峰高可测量 $5\times10^{-7}\sim5\times10^{-6}$mol/L 的 La^{3+}。当钙黄绿素浓度为 4×10^{-6}mol/L,并在 0.5mol/L pH 9.6 的 NH_3-NH_4Cl 缓冲溶液中,用 JP-2 型示波极谱仪二次导数作图,可测定 $1\times10^{-7}\sim1\times10^{-6}$mol/L 单一稀土或其总重。所有稀土都能使 p_1 峰几乎相等地降低,故又可用 p_1 峰测定稀土总量。植物样经灰化后,先用 PMBP 萃淋树脂分离(参见文献[127]),除去 Ca, Mg, Fe, Zn, Mn 和 Al 等杂质后测定。

第八节 痕量锶的测定

一、引 言

锶(Sr)是第五周期第ⅡA 族元素,碱土金属元素之一,原子序数 38,原子量 87.62,价电子结构 5s^2,显示明显的金属性,主要氧化数 +2,第一电离势 130.7kcal/mol,第二电离势 253.0kcal/mol,电负性 0.99。形成配合物的趋势较小,主要配合物多属螯合物。

锶的焰色反应呈特征的洋红色,可用于锶的定性检定,利用中性溶液中 Sr^{2+} 与玫瑰红酸钠生成红棕色沉淀的反应,可检定 10^{-5}g 的 Sr^{2+};利用该红色沉淀能溶于稀盐酸,而 Ba^{2+} 的沉淀不溶于稀盐酸和利用 $BaCrO_4$ 沉淀溶解度远小于 $SrCrO_4$ 沉淀溶解度的特点,在 K_2CrO_4 浸泡过的滤纸上,将含 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 的中性溶液滴在滤纸上,而在斑点周围滴加玫瑰红酸钠试剂的方法,亦可在 Ba^{2+} 存在下定性检出锶。

二、人发中锶的测定

(一)火焰原子吸收光谱法测定人发中锶[128]

本法用 HNO_3-H_2O_2 在聚四氟乙烯压力消解器中消解样品，用 EDTA 有效消除 Mg, Ca 的干扰，以空气-乙炔火焰原子吸收光谱法测定人发中锶。锶浓度在 0.25～10μg/mL 范围与吸光度呈良好线性关系($\gamma=0.999\ 6$)，检出限 0.05μg/mL，加标平均回收率 98%，相对标准偏差<5%，方法快速、简便。

发样用 1%海鸥洗发液加热至 60℃浸洗，充分搅拌后用清水冲至无泡沫，去离子冲洗三次，沥干后 90℃干燥备检。准确称取剪碎的发样 0.2g 于消解器内(若使用 25mL 容积的压力消解器，发样不宜大于 0.3g)，加浓 HNO_3 2mL，加盖过夜，次日再加入 30% H_2O_2 0.5mL，旋紧消解器盖，烘箱中逐步升温至 130℃，保持 30min。取出自然冷却，开盖后加入 10% EDTA 二钠盐水溶液 2mL，并转移定容为 10mL。同时作试剂空白。用标准加入法(Sr 标准溶液由 2.415 0g 先经 105℃干燥 2h 的光谱纯 $Sr(NO_3)_2$ 溶于 200mL 水和 10mL 浓 HNO_3，定容为 1L 的方式配制，用时再稀释)，按如下仪器参数测定。亦可采用标准系列(Sr 为 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0μg/mL)测定，但因尚有部分 Ca 的干扰，效果不如标准加入法好。

仪器：SAS/727 型原子吸收分光光度计(日本精工电子株式会社)，聚四氟乙烯内套压力消解器(北京分析仪器配件厂)，Sr 空心阴极灯(北京有色金属研究总院)。仪器条件为波长 460.7nm、狭缝 0.4nm、灯电流 8mA、空气流量 10L/min、乙炔流量 2L/min、火焰高度 5mm、ABS 档标尺扩展×3。

近来，张勇等[129]以 6%(V/V)乳化剂 OP 作增敏剂，乙炔-空气火焰原子吸收法测定了人发中锶，取得较好的结果，回收率 96%～104%，RSD($n=5$)2.5%。乳化剂 OP 的引入，不仅使 Sr 的原子吸收信号增强 55%，还能降低或消除共存离子的干扰。准确称取已预处理过的发样 1g，置于 50mL 烧杯中，加入 10mL 浓 HNO_3，盖上表皿，通风橱中浸泡过夜，次日，在电热板上缓慢加热约 2h，待溶液呈清亮取下，冷却后逐滴加入 10 滴 30% H_2O_2，低温加热至有机物完全分解。冷却后转移至 25mL 容量瓶中，加入 6mL 20%乳化剂 OP，用 1% HNO_3 定容后测定。同时测定空白和标准锶溶液，工作曲线法或标准加入法定量。锶浓度在 0.3～20.0mg/L 范围内与吸光度呈线性关系。仪器及工作参数：WFX-IF_2 型原子吸收分光光度计，Sr 空心阴极灯，波长 460.7nm，狭缝 0.2mm，灯电流 3mA，燃烧器高度 10cm，乙炔流量 2.8L/min，空气流量 6L/min。

(二)X 射线荧光光谱法测人发中锶等 8 元素[130]

发样准备：3mm 长发样，海鸥洗涤剂洗涤，去离子水冲洗干净后 75℃烘干备用。

标准制备：按下述称取各物质于玛瑙研钵中，加入 10mL 乙醚，磨匀，按表 7-8-1 配制标准系列

1# 基准样：0.100 0g CaO + 20.000 0g 纤维素

2# 母标准：$SrCO_3$, SeO, ZnO, CuO，纤维素按重量(mg) 42.1, 30.1, 62.2, 31.3, 4 834.3 配制

3# 母标准：NiO, Fe_2O_3, MnO_2, Cr_2O_3纤维素按重量(mg) 41.8, 35.7, 39.6, 36.5, 4856.3 配制。

表 7-8-1 标准系列配制

编号	取标准量(mg)		基准样(mg)	元素含量 (μg/g)							
				Sr	Se	Zn	Cu	Ni	Fe	Mn	Cr
4	2# 母标准	90	2910	150	150	300	150		1	150	
5	2# 母标准	45	2955	75	75	150	75			75	
6	3# 母标准	90	2910					150	150	150	150
7	3# 母标准	45	2955					75	75	75	75
8	4# 标准 5# 标准	200 200	1600	15	15	30	15	15	15	15	15
9	8 号标准	200	1800	1.5	1.5	3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
10	8 号标准	60	1740	0.5	0.5			0.5			0.5
11	9 号标准	200	1800	0.15	0.15			0.15			0.15
12	空白		2000								

分析步骤：取表 7-8-1 中 4#～12# 标准样各 0.500 0g 或 1.000g 装入样品盒中，压平后按如下仪器条件进行测定。分析空白样品求背景校正系数，测定标准系列求回归方程。最后取 0.500 0g 或 1.000g 发样(与标准系列

量相同），装入样品盒中压平，按同样条件进行测定。

仪器及工作参数：PW1212X 射线荧光光谱仪。金靶，60kV，32mA，低真空脉冲高度分析器置 EXT 位置，LiF 200 晶体，160μm 细光拦，计数时间 20s，正比计数器和闪烁计数器电压分别为 1 700V 和 1 200V，8 元素均选用 K_α 线分析，其它条件见表 7-8-2。

表 7-8-2

测量通道	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
名称	BG_1	BG_2	Sr	Se	BG_3	Zn	Cu	BG_4	Ni	Fe	BG_5	Mn	Cr
2θ 角	16.45	24.50	25.11	31.85	37.30	41.78	45.00	46.80	48.62	57.49	61.00	62.93	69.31
背景线			BG_2	BG_2	BG_4	BG_4			BG_4	BG_4		BG_5	BG_5
干扰线				BG_3									

（三）电感耦合等离子体-原子发射光谱雾化法氢化法同时测定人发、血清中 Sr, Al, As 等元素

李东等[131]曾探索将直读型 ICP-AES 用于人发和血清中三十种元素测定的可能性。为此，将其中的 Se, As, Sb, Sn, Hg 和 Ge 用氢化法测定，其余用雾化法测定。结果表明，在适宜条件下，本法能正确测定人发中 Al, As, Sr, Zn, Cu, Mn, Fe, Se, Mg, Cr, Ba, S, Na 和 P 共 14 种元素；血清中，除上述元素外，还能正确测定 Ni, Mo, Sb, Sn, Ti, K, Ca, V, Cd, Co 共计 24 种元素。

仪器及工作参数：Baird PS-4 型真空直读 30 + 1 道 ICP-AES 仪，三轴同心炬管，同心气动雾化器，双管卧式雾室。功率 1.32kW，氩冷却气 8.0L/min，辅助气 0.5L/min，雾化气 0.54L/min。试液提升量 1mL/min。英国 PTL HYD-046 型自动连续氢化物发生器。

标准溶液的配制：参照人发、血清元素组成和含量，用基体匹配法分别配制两组混合标准溶液，再逐级稀释成标准系列工作溶液，测定制备校准曲线。氢化组测定采用二点校正，雾化组测定采用一点校正。

样品的制备和测定：0.25g 洗净烘干的发样于一高型烧杯中，或 1.0mL 血清样于聚四氟乙烯坩埚中，加入 1mL 浓 $HClO_4$ 和 5mL 浓 HNO_3，加盖放置过夜。120℃ 加热消解，冒烟至近干。若消解不完全或炭化，补加少许浓 HNO_3，继续加热，蒸至近干。冷却后加浓 HCl 微沸，冷却定容，人发样品定容为 100mL，血清样定容为 5mL，定容后 HCl 浓度 4.8mol/L。继而按氢化法或雾化法测定，同时制备和测定人发标准物质和空白。

（四）质子活化分析法测定人发中的 Sr 等 14 种元素

荣廷文等[132]曾用 Y 作内标元素，石墨粉为基体，以 14.2MeV 质子活化法测定了人发、马肾、乌龙茶等样品中 Ge, Sr, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Cd, La 和 Pb。人发中测得的元素含量（μg/g）分别为 Ca(113 ± 79)、Fe(23.3 ± 6.5)、Cu(19.9 ± 2.6)、Zn(255.8 ± 33.4)、Sr(5.5 ± 1)、Cd(3.7 ± 1.2)。

0.4g 样品于烧杯中，加入 100μg Y/mL 内标溶液 1mL，2mL 浓 HNO_3，加热溶解，然后加入 1.0g 光谱纯石墨粉，混合均匀，在 150℃ 左右蒸干 HNO_3，随后放入马福炉中，400℃ 下保持 1h 使有机物炭化，冷却后用铝箔包成靶片在回旋加速器上进行辐照。质子束能量 14.2MeV，流强 2～3μA，辐照时间 1h，用压缩空气冷却。辐照后的样品用带有 Ge(Li) 探测器的多道分析器进行放射性强度测定。同样条件进行标准样品测定，并用下式计算样品中被检元素含量 W_x

$$W_x = W_s/(A_{rs}/A_{xx})$$

式中，W_s 为参考标准物中被检元素含量，A_{rs} 和 A_{xx} 分别为参考标准物和样品中被测元素和内标元素 Y 产生的两种 γ 放射性强度的计数比。

三、体液中锶的测定

（一）石墨炉原子吸收光谱法测定人血中锶[133]

本法用 0.01mol/L HNO_3-0.1% Triton X-100 作稀释液稀释血清，平台技术、两步斜坡干燥，石墨炉原子吸收光谱法测定血清中锶。由于采用含 Triton X-100 的硝酸作样品稀释液，能有效避免干燥阶段的喷射和扩散，对试样起很好的稳定作用；两步斜坡干燥可得到满意的干燥效果；平台技术可获得均匀的原子化温度，所以该法的测量精度可与火焰法媲美。线性范围 0～35.0ng/mL，RSD(n = 10) 2.49%，回收率 92.0% ～103%，特征量 18pg。已用于临床病人血样和环境水样中 Sr 的测定，结果满意。

一次性注射器抽取空腹病人血样至聚乙烯管中，静止 3h 后离心分离，上层血清移于另一聚乙烯管，- 20℃ 冰箱贮存。检测时取血清 200μL，以 800μL 0.01mol/L HNO_3（内含 0.1% Triton X-100）稀释于 1mL 玻璃样品杯中备测。不同浓度的 Sr 标准溶液由自动取样系统进样，数据处理单元给出工作曲线，用浓度直读方式进行血清样测定，每次至少 3 次，取其 RSD<5% 的均值作为样品含量。仪器及相关参数为：日立 180-80 型偏振塞曼原子吸收分光光度计，包括石墨炉控制单元，自动进样系统和数据处理单元，热解平台石墨管。波长 460.7nm，灯电流 10.0mA，狭缝 1.3nm，进样体积 20μL，峰面积定量。升温程序见表 7-8-3。

表 7-8-3　测 Sr 时石墨炉升温程序

程序	温度(℃)	时间(s)	氩气流量(mL)
干燥	40～90	20	200
	90～120	10	200
灰化	150～1 500	15	200
	1 500～1 500	15	200
原子化	2 800～2 800	7	0
清除	2 900	3	200

（二）电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定人血清中锶和锰[134]

本法采用美国 Jarrell-Ash Atom Scan 2000 型顺序扫描仪，通过中心波长扫描程序选择无光谱干扰的谱线作分析线 Sr 407.771nm、Mn 257.610nm，以信背比观察确定功率、载气流量及观测高度 3 个仪器操作参数。为防止干扰和降低试剂空白，不采用湿法消解样品，而是直接稀释血清样品，参比样品不使用基体匹配，而仅对酸的干扰效应进行匹配。样品加标回收率均在 90%～105% 之间，RSD<5%，检出限均为 1ng/mL。

血清样品用 1mol/L 高纯 HNO_3 稀释三倍，测定体积 5mL，仪器校准后进行两点标准化（低标溶液 1mol/L HNO_3，高标溶液均为 0.1μg/mL 的 1mol/L HNO_3 溶液），然后顺序测定 Sr 和 Mn。仪器：美国 Jarrell-Ash 公司生产的 Atom Scan 2000 型顺序扫描等离子体光谱仪，光栅 1 200 条/mm 刻线，波长范围 190～780nm。光源高频发生器最大输出功率 2.5kW，频率 27.12MHz，使用直角固定型气动雾化器。操作参数：正向功率 1.1kW，反射功率小于 5W，外气流 17L/min，中气流 0.8L/min，载气流 0.3L/min，观测高度在线圈以上 15.5mm，样品提升量 1mL/min。

（三）电感耦合等离子体-质谱法测定血清中锶[135]

本法用 0.14mol/L HNO_3 稀释血清 5～10 倍，以避免等离子体炬中心管路等的阻塞；以 In 作内标修正易电离元素 Na，Ca 和 K 等的基体干扰；选择 Sr 同位素中的 ^{88}Sr（或 ^{86}Sr）作检测核素以避免所用 Ar 气中 ^{84}Kr 和 ^{86}Kr 对 ^{84}Sr 和 ^{86}Sr 的干扰及血清中 ^{87}Rb 对 ^{87}Sr 的干扰。用 ICP-MS 测定血清中的锶。结果表明，以 ^{88}Sr 和 ^{86}Sr 作检测核素所得结果很好相符。对 ^{88}Sr 而言，测量精度优于 3%，检出限 0.05μg/L。

仪器及操作参数：英国 VG Plasma Quad 型 ICP-MS 仪，Tr-30-A3 型 Meinhard 雾化器，硼硅酸盐玻璃雾化室；操作参数见表 7-8-4。

标样和样品测定：2.5 或 5mL 血清，加入 2.5mL 含 In 为 1mg/L 的铟盐溶液，以 0.14mol/L HNO_3 稀释并定容为 25mL，其 In 浓度为 100μg/L，同时制备空白溶液。溶液配制容器均为聚乙烯并仔细清洗，然后按表 7-8-4 所列参数，以扫描方式采集数据。测量次序是：试样空白，稀释后的血清样，标准溶液空白，标准溶液（由固体硝酸锶溶于 0.14mol/L HNO_3，并逐级稀释而得）。每种溶液测量 3 次。不同溶液测量之间，用 0.14mol/L HNO_3 冲洗 2min。

表 7-8-4　Plasma Quad ICP-MS 仪操作参数

等离子体		取样高度：线圈上 10mm	扫描次数：120
功率：入射　1.35kW	雾化器：Meinhard Tr-30-A3 型	真空	
反射　<10W	雾化室：双通 Scott 型，水冷	蒸发段：2.3m bar	停留时间：250μs
气流：冷却气　13L/min	(10℃)	中间段：0.1μ bar	
辅助气　1L/min	离子取样	分析器段：4.0n bar	质量范围：m/Z 80-120
喷雾　0.72L/min	取样锥：镍制，1.0mm 孔径	数据采集	采集时间：61s
蠕动泵：0.9mL/min	截取锥：镍制，0.75mm 孔径	定量扫描	

(四)中子活化分析法测定人血清中锶[136]

本法基于8-羟基喹啉氯仿溶液萃取^{87m}Sr,使之与基体中放射性物质^{24}Na, ^{32}P, ^{38}Cl和^{82}Br等分离后测定血清中锶,平均标准偏差≈10%,检测限0.02～0.05μg/g。本法还可同时测定血清中锰、铜和锌。测锶时,以^{87m}Sr ($t_{1/2}=2.81h$, $E_{\gamma}=388.4keV$)作示踪物。

样品的辐照和放射化学分离:150～200mg冻干血清于聚乙烯容器中,以$1.48\times10^{12}/cm^2\cdot s$中子流照射3～4h后转入100mL玻璃烧杯中并称重。加入适量Mn, Cu, Zn载体溶液(使之能同时测定这些元素),加入1mL硝酸锶溶液(10μg/mL Sr)和5mL浓HNO_3-$HClO_4$(1:1, V/V)混合液,电磁搅拌下在电热板上加热至近干。残渣用10mL 1mol/L $HClO_4$定量转入分液漏斗中,加入10mL饱和硫酸肼溶液还原锰。2min后,加入10mL 0.05mol/L邻苯二甲酸氢钾缓冲液。调节pH相继在pH 2.1萃取铜,在pH 8.5萃取锰和锌。以4mol/L NaOH将溶液pH调至12.5,各用40mL 1mol/L 8-羟基喹啉氯仿溶液萃取锶两次,每次萃取需振荡5min。有机相用0.03mol/L NaOH溶液洗涤后汇集于150mL锥形瓶中。

测量和标定:上述萃取有机相在辐照后以HP Ge半导体检测器计数。辐照期间,热中子和超热中子流的比例是固定的。标定以单比器法进行。为此,感应在4mg铜线中发至^{64}Cu($t_{1/2}=768min$)的511keV放射性(作为监测器与样品一起辐照)在辐照1天后测量。事前,已用对应于^{87m}Sr的388.4keV放射性的"k因子"校正衰变和饱和,并归一化到1μg Sr。对^{64}Cu的511keV放射性,进行类似处理和测定。

四、软组织中锶的测定

(一)质子激发X射线荧光分析法测定胎儿组织中锶[137]

童永彭等应用PIXE法对我国5个城市中近50名流产胎儿(5～6月)的肝、脑、肾、肺和胃组织中的K, Ca, Sr, Cr, Mn, Fe, Cu, As, Zn, Pb, Se和Rb共12个元素的含量进行了测定。

孕妇分娩后立即解剖死婴,取出上述5种器官,装入去离子水洗净的聚乙烯袋中, -20℃保存备用。制样前在低于4℃条件下用钛刀切取约4g湿组织,加15mL二次去离子水匀浆,用孔径约50μm尼龙网膜过滤。取4mL滤液于石英器皿中,加热至90℃,待水蒸发后110℃保持8h,干燥器冷却至室温,称重。然后放入低温灰化炉(Yanaco Plasma Asher LTA-154)中灰化18h,功率100W,氧气流速200mL/min,灰化后的样品(完全白色)中加入一定量硝酸钇标准溶液作内标。待完全溶解后,吸取一定量样品液滴靶,真空干燥后用于PIXE分析。PIXE分析在真空靶室中进行,并用标准小牛肝作分析质量跟迹。表7-8-5列出各组织样中Sr的测定值。

表7-8-5 胎儿组织中锶含量(μg/g干重)

	包头	北京	广州	昆明	上海
肝	$n=12$ 0.83±0.24	$n=5$ 0.88±0.38	$n=8$ 0.68±0.19	$n=9$ 3.51±2.72	$n=11$ 0.77±0.42
脑	$n=12$ 1.49±0.27	$n=5$ 1.56±0.91	$n=8$ 1.25±0.42	$n=9$ 2.01±0.71	$n=12$ 9.34±4.84
肾	$n=13$ 2.40±0.39	$n=6$ 1.83±0.53	$n=8$ 1.26±0.39	$n=9$ 2.89±0.92	$n=13$ 2.36±0.42
肺	$n=13$ 2.07±0.41	$n=6$ 3.53±1.46	$n=8$ 1.90±0.43	$n=9$ 2.28±0.59	$n=11$ 1.83±0.41
胃	$n=12$ 2.87±0.75	$n=5$ 3.24±1.62	$n=7$ 3.46±1.10	$n=8$ 6.21±1.60	$n=10$ 2.98±0.34

五、钙化组织中锶的测定

(一)电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定人骨中Sr, B等10元素

童心淳等[138]以HNO_3-$HClO_4$湿法消解骨样,用非基体匹配的标准溶液, ICP-AES法测定恶性肿瘤骨和自身

正常骨中 Sr, B, Mg, Ca, Ba, P, Cu, K, Zn 和 Fe 10 个元素，发现病变骨中 Ca, Mg, Sr 和 P 明显偏低，Cu, K, Fe 和 B 明显偏高，而 Ba 和 Zn 含量无明显差异。为消除骨中主要基体元素 Ca, P 等对微量元素测定的影响，采用在附近波长扣除背景的办法进行光谱干扰校正。所用仪器工作参数、试样的消解等具体步骤参阅本章第四节五(一)。

(二)质子激发 X 射线荧光分析法测定骨中 Sr, Ca, Cu, Zn, Ni, Fe, K, S, P 9 元素含量[139]

试样准备及制样：手术采集的骨样放入洁净的聚乙烯袋中，密封后于 -30℃ 以下低温保存。测定前取出，常温解冻后放入烧杯。为防止手术刀对样品表面的污染，用去离子水浸泡 2h，然后用滤纸吸干，准确称取一定骨样于洁净的瓷坩埚内，放入低温冷冻干燥器内，在 -40℃ 以下真空冷冻 48h 以上，直至恒重。滴入 3mL 浓度为 65% 硝酸，电热板加热到 70℃ 左右，约 3min 骨样完全溶解。冷却后加入 200mL 含钇 0.5mg 溶液作内标。充分混合后，移取 100μL 滴于洁净的 6μm 厚涤纶薄膜上，平行两份，最后在真空中干燥成为 PIXE 分析用的靶片。

仪器及参数：NEC 公司的 4UH 静电加速器产生的 3.5MeV 质子束作为激发源，束流经 6.7mg/cm^2 的铝散射箔和 1.6m 长的钽片准直系统后成为能量 3MeV、束流直径为 ϕ6mm 的均匀质子束照射靶片，束流强度为 5～10nA，每个样品辐照测量时间约为 20min，真空靶室一次可装 30 个靶片实现自动换样。Si(Li) 探测器的面积为 32mm^2，对 Mn $K_α$ X 射线的能量分辨(FWHM)为 180eV，其位置与质子束方向成 135°。测量信号经过前置放大器、主放大器、抗堆积排除器后送入 ND 76 多道脉冲幅度分析器和 PC 微机，用 AXIL 软件进行解谱分析和数据处理。由于骨中含大量钙，为降低钙元素的 X 射线贡献，防止脉冲堆积、死时间过大和出现相加峰，使其它元素的特征 X 射线以适当强度进入探测器，将 0.8mm 厚的聚乙烯吸收片置于样品靶和探测器之间，此时探测器总计数率控制在 1 000～2 000/s。

(三)电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定牙石、头发、血液、唾液中的 Sr 等 19 个元素含量[140]

HNO_3-$HClO_4$ 消解牙石，ICP-AES 法可同时测定 Sr 等 19 种元素。牙石中大量 Ca, P 对微量元素的测定无明显干扰。光谱位移器自动扣除背景，干扰校正系数法经计算机自动校正元素谱线间的相互干扰。测得牙石中 Sr 含量 98.5μg/g，加标回收率 101%，RSD($n=10$)0.5%。0.2g 牙石于聚四氟乙烯坩埚中，加入 1mL $HClO_4$ 和 5mL HNO_3，加盖放置过夜。取下坩埚盖，电热板低温(约 100℃)加热消解，待溶液呈清澈透明无残渣状后，升温至 160～180℃，继续消解、蒸发，直至所剩体积约 1mL 时取下冷却，用去离子水转移定容至 10mL 后测定。测定仪器参数参见第二节五(四)。

六、其它样品中锶的测定

(一)X 射线荧光法测定甜饮料中 Sr, Al 等 16 种元素

包生祥[141]曾用 X 射线荧光法测定了高糖、粘度较大的蜂蜜、蜂蜜酒和葡萄酒中 Sr, Al, Na, Mg, Si, P, K, Na, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb 和 Zr 共 16 种微量元素。所测元素不需基体校正，由微机从校正曲线直接查得含量，所得结果与用 ICP-AES 和 AAS 法测定结果相符。

仪器及操作参数：日本理学 3080E_3 型 X 射线荧光光谱仪及其附属设备，Rh 靶，高压 50kV，电流 50mA。以 $K_α$ 作分析线，PHA=7～35。晶体-探测器分别采用 TAP-PC(Na 和 Mg)，PET-PC(Al)、RX-4-PC(Si)、Ge-PC(P)、LiF 200-PC(Ca, K, Ti, Mn 和 Fe)和 LiF 200-SC(其它元素)。计数时间峰为 40s，背景为 20s。

标准系列：称取一定量各元素化合物于玛瑙研钵中，混匀配成混合标准物，再以光谱纯炭粉逐级稀释成相应的标准系列，标准系列中各元素含量(μg/g)分别为：Na, Ca, Mg, P 和 K 为 0～2 000；Si, Al 和 Fe 为 0～1 000；其它为 0～200。称取上述标准样品 2.000g，加入 0.500 0g 微晶纤维素，混匀，在 ϕ32mm 内径钢模中，10t 压力制片。

样品制备和测定：移取 100mL 饮料于 150mL 已经 300℃ 恒重的瓷蒸发皿中，电热板低温缓慢蒸干，移至马福炉中 300℃ 炭化 30min，炭化过程中炉门开一小缝便于水蒸气排出。移入干燥器中冷却半小时称重。玛瑙研钵中研碎、混匀，分取 2.000g 于玛瑙研钵中，加入 0.500 0g 微晶纤维素，混匀，ϕ32mm 内径钢模中 10t 压力压片后测定。分析波长小于 Fe $K_α$ 的元素以 Rh $K_α$ 康普顿散射为公共背景兼内标按下列综合校正公式[142,143]校正背景和仪器漂移

$$w_i = b_i\ R_{ip} - \sum D_j\ R_{jp} - \alpha'\ R_B - \beta' R$$

其它元素以 2.000g Li_2CO_3 加 0.500 0g 混合标准物配制标准化样品校正仪器漂移。本法对 Sr 的检出限为 1.1μg/g。

参 考 文 献

[1] Feng Y, Bencze K, Pelikan ch, (1987), *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 329, 595.
[2] Alan R L, Prasad A S (Editor), (1988), *Essenial and Toxic Trace Elements in Human Health and Disease*, New York.
[3] 徐承水、毕思玮、张向峰, (1996), 微量元素与健康研究, **13**(2), 62.
[4] 朱莲珍主译校, (1994), 人和动物的微量元素营养, 青岛, 青岛出版社, 665.
[5] 熊炳昆, (1994), 中国稀土学报, **12**(4), 358.
[6] 山県登著, 柴之芳、祝汉民译, (1983), 微量元素, 北京, 人民卫生出版社, 73.
[7] 同[4], 699.
[8] Hughes R, Taylor A, (1986), *A comparision of Method for Prep. of Tissue Sample for the Measurement of Al*, *Taylor A. ed. Bailliere Tindoll*, 303.
[9] 杨维平、章竹君、李建中, (1994), 分析化学, **22**(6), 602.
[10] 宋功武、吴蓉, (1995), 仪器仪表与分析监测, ①, 26.
[11] 邓水平、张志龙, (1988), 分析化学, **16**(10), 892.
[12] 刘春明、郭伊荇、赵晓亮等, (1997), 分析试验室, **16**(2), 78.
[13] 陈浩、孔令英、江祖成等, (1989), 环境化学, **8**(1), 68.
[14] Caroli S, Senofonte O, Violante N et al., (1992), *Microchem J*, 46, 174.
[15] Ahmed M J, Hossan J, (1995), *Talanta*, **42**(8), 1135.
[16] 陈亚利、袁倚盛, (1994), 中华医学检验杂志, **17**(4), 215.
[17] Maties R, Arias J J, Jimenez. F., (1992), *Anal. Lett.*, **25**(5), 851.
[18] 赖家平、姚延伸, (1994), 分析化学, **22**(5), 531.
[19] Trentini P L, Ascanelli M, Zanforlini B et al., (1993), *J. Anal. At Spectrom*, **8**(6), 905.
[20] 胡斌、江祖成、曾云鹗, (1994), 分析试验室, **13**(2), 16.
[21] Hu Bin, Jiang Zucheng and Zeng Yune, (1991), *Fresenius J. Anal. Chem*, 340, 433.
[22] 同[19].
[23] Jun Wu, Zhou Chao Yan, Chi Hua et al., (1995), *J. Chromatogr B.*, 663, 247.
[24] Xu N, Majidi V, Ehmann W D et al., (1992), *J. Anal. At Spectrom*, 7(5), 749.
[25] Andrasi E, Orose L, Bezur L et al., (1995), *Microchem J.*, 51, 99.
[26] Horvath W J, Huie C W, Naslund H R, (1995), *Mikrochim Acta.*, 117, 204.
[27] 王耐芬、杨群志、王小燕等, (1986), 分析试验室, **5**(9), 22.
[28] Liang L, (1992), *Spectrochim Acta.*, **47B**(2), 239.
[29] Shita T, Patrick J P, Water S, (1996), *Analyst*, 121, 195.
[30] Roberts N B, Walsh H P J, Kelly S A et al., (1996), J. *Anal At Spectrom*, 11, 133.
[31] 王松君、常平, (1992), 光谱学与光谱分析, **12**(1), 79.
[32] Baksi K, Pal B K, (1994), *Talanta*, **41**(1), 81.
[33] Delves H T, (1993), *Analyst*, **118**(5), 532.
[34] Van Landeghem G F, D'Haese P C, Lamberts L V et al., (1994), *Anal Chem*, **66**(2), 216.
[35] Karpiuk M, Politowiez M, Stryjewska E et al., (1995), *Fresenius J. Anal. Chem.*, 351, 693.
[36] Stryjewska E, Ruble S, Wilgas J, (1991), *Chem. Anal.* (*Warsaw*), 36, 941.
[37] Manuel-Vez M. P., Garcia-Vargas M., (1994), *Talanta*, **41**(9), 1553.
[38] 同[14].
[39] 冯树屏, (1986), 砷的分析化学, 北京, 中国环境科学出版社, 15.
[40] 同[39], 164.
[41] 马春琪、迟锡增、时彦, (1996), 光谱学与光谱分析, **16**(5), 92.
[42] Zhang X, Cornelis R, Kimpe J De. et al., (1995), *Fresenius J. Anal. Chem.*, 353, 143.
[43] Welz B, He Y, Sperling M, (1993), *Talanta*, **40**(12), 1917.
[44] Tsalve D L, Slaveykova V I, Georgieva R. B., (1996), *Anal. Lett.* **29**(1), 73.
[45] 同[39], 165.
[46] Pretty J R, Blubaugh E A, Caruso J A, (1993), *Anal. Chem.*, **65**(23), 3396.

[47] Pretty J R, Evans E H, Blubaugh E A et al., (1990), *J. Anal. At. Spectrom*, 5, 437.
[48] 苏方康,(1994),理化检验(化学分册),**30**(1),40.
[49] 陈清、王耐芬,(1992),北京医科大学学报,**24**(2),195.
[50] 王耐芬,(1986),分析试验室,**5**(9),22.
[51] 童永彭、张勇平、徐耀良等,(1994),核技术,**17**(2),105.
[52] 成甫南、陈伟、张建辉等,(1996),分析化学,**24**(1),69.
[53] Rubio R, Padro A, Alberti J et al., (1993), Anal. Chim. Acta., **283**(1), 160.
[54] 刘志红、杨秀红、张展霞,(1994),分析化学,**22**(5),468;(1994),分析测试学报,**13**(4),56.
[55] Zhang X, Cornelis R, Kimpe J De et al., (1996), *Anal. Chim. Acta.*, 319, 177.
[56] Demesmay C, Olle M, Porthault M, (1994), *Fresenius J. Anal. Chem.*, **348**(3), 205.
[57] 同[4],715.
[58] 王思美,(1985),军队卫生杂志,(4),59.
[59] Ciba J, Chrusciel A, (1992), *Fresenius J. Anal. Chem.*, **342**(1~2), 147.
[60] 同[31].
[61] Thunus L, (1996), *Anal. Chim. Acta.*, 318, 303.
[62] Manfred P, Ludwing E F, Carola M, (1994), *J. Anal. At Spectrom*, 9, 791.
[63] Smith F G, Wiederin D R, Houk R S, (1991), *Anal. Chim. Acta.*, 248, 229.
[64] Vanhoe H, Dams R, (1993), *Anal. Chim. Acta.*, 281, 401.
[65] Johnson D A, Siemer D D, Bauer W F, (1992), *Anal. Chim. Acta.*, 270, 223.
[66] Rarth R F, Adams D M, Soloway AH et al., (1991), *Anal. Chem.*, 63, 890.
[67] Pollmann D, Broekaert J A C, Leis F et al., (1993), *Fresenius J. Anal. Chem*, 346, 441.
[68] Yakimova V P, Markova O L, (1992), *Zh. Anal. Khim.*, **47**(12), 2033.
[69] 童心淳、朱成盛、王智兴等,(1988),复旦大学学报(自然科学版),**27**(2),199.
[70] GB 8538.34—87.
[71] 李修平、康梅珍、彭玉秀等,(1992),理化检验(化学分册),28(4),231.
[72] Salinas F, Pena A M dela, Murillo J A, et al. (1987), *Analyst*, 112, 913.
[73] 张金彪、王玉玑,(1996),分析试验室,**15**(1),37.
[74] 张晓光、张潮、张晓丽,(1995),分析化学,**23**(2),238.
[75] 秦永超、江祖成、胡斌等,(1995),分析化学,**23**(1),60.
[76] Lobinski R, Van Borm W, Broekaert J A C, (1992), *Fresenius J. Anal. Chem*, 342, 563.
[77] 胡奇志、黎宏彦、杨学群等,(1995),分析化学,**23**(3),314.
[78] 同[4],226.
[79] 龚楚舒、袁园、郭小伟,(1992),理化检验(化学分册),**28**(2),116.
[80] 焦奎、石金辉、刘澄凡,(1994),分析化学,**22**(7),686.
[81] 赵先英、刘毅敏、曹利,(1997),分析试验室,**16**(增刊),234.
[82] 庞志功、汪宝琪、朱少新(1993),化学通报,⑨,39.
[83] 程先忠、马自诚,(1990),分析化学,**18**(7),680.
[84] 陈振玲、蒋守规,(1995),分析测试学报,**14**(1),57.
[85] 时彦、陈嘉华、迟锡增等,(1993),分析试验室,**12**(6),58.
[86] 舒永红、杨秀华、司徒伟强,(1997),分析测试学报,**16**(1),27.
[87] 刘训健、谢冬存、陈国南等,(1994),分析化学,**22**(4),427;(1994),分析试验室,**13**(5),30.
[88] 秦文华、郭国新、张敏,(1992),分析化学,**20**(11),1361.
[89] 邓桂春、关丽、李庆余等,(1992),理化检验(化学分册),**28**(3),149.
[90] 王镇棣、郑用熙,(1983),化学通报,⑦,19.
[91] 徐永灿、李汉珠、朴虎日等,(1994),分析化学,**22**(4),428.
[92] 武兴德、何洪巨,(1994),分析化学,**22**(3),322.
[93] 林文业、何聿忠、罗建慧等,(1991),分析试验室,**10**(1),30.
[94] 黄诚、尹红,(1994),分析测试学报,**13**(2),70.
[95] 王夔、徐辉碧、唐任寰等,(1992),生命科学中的微量元素(下册),北京,中国计量出版社,312.

[96] 杨建文、周润香、徐功杰,(1991),临床检验杂志,**9**(4),175.
[97] Doku G N, Gadzekpo V P Y, (1996), *Talanta*, 43, 735.
[98] 冼汉隆、姚铭深、骆日新等,(1987),中山医科大学学报,**8**(1),64.
[99] 汪明礼、陈国平,(1992),光谱学与光谱分析,**12**(1),123.
[100] 郑衍生、张大雷,(1989),光谱学与光谱分析,**9**(6),54.
[101] 郑衍生、张大雷,(1987),应用化学,④,27.
[102] 齐文启、魏复盛、吉谷圭一等,(1987),分析化学(日),**34**,316.
[103] Wabner C L, (1996), *At Spectrosc*, **17**(3), 119.
[104] 赖家平、方蕾,(1995),微量元素研究进展(张月霞主编),北京,化学工业出版社,87.
[105] Dol J, Knochen M, Vieras E, (1992), *Analyst*, **117**(8), 1373.
[106] Sampson B, (1991), *J. Anal. At Spectrom*, 6, 115.
[107] Lim H B, Han M S, Leo K J, (1996), *Anal. Chim. Acta.*, **320**(2-3), 185.
[108] Vanhoe H, Vandecasteele C, (1991), *Anal. Chim. Acta.*, 244, 259.
[109] Fleishman D G, Nikiforov V A, Saulus A A, (1992), *Biol. Mass. Spectrum*, **21**(2), 80.
[110] Suzuki K, Yamada H, Sato K et al, (1993), *Anal. Chem.*, **65**(23), 3404.
[111] 霍希琴、王柯敏,(1993),高等学校化学学报,**14**(7),931.
[112] Metezger Z, Ammann D, Asper R et al, (1986), *Anal. Chem.*, **58**, 132; Seiler K., (1990), Entwicklung Von Optodenmembranen. auf der Basis Von hochselektiven Ionophoren, ph. D. These, Zurich, ETH 9221, 133.
[113] GB 8538.25-87.
[114] 陈冠华,(1995),光谱学与光谱分析,**15**(3),83.
[115] 王耐芬、王醒芳、陈清等,(1995),环境化学,**14**(3),215.
[116] 蔡汝秀、王丽莎、程俐等,(1988),理化检验(化学分册),**24**(1),2.
[117] 祝孝丰、张真、扆军,(1989),中国稀土学报,**7**(1),58.
[118] 焦奎、高小霞,(1982),高等学校化学学报,**3**(3),227.
[119] 陈国树、付祖堂、阮长水,(1992),分析试验室,**11**(2),40.
[120] 刘文华、吕一鸿,(1987),稀土,(6),35.
[121] 同[115].
[122] Liang L, D'Haese P C, Lamberts L V et al., (1991), *Anal. Chem.*, **63**, 423.
[123] 程发良、钟广涛,(1994),分析试验室,**13**(3),33.
[124] 王凤珍,(1988),中国稀土学报,**6**(3),81.
[125] 张德立,(1988),分析试验室 **7**(3),61.
[126] 任建民、高小霞,(1986),分析化学,**14**(12),895.
[127] 张先禄,(1984),分析化学,**12**(2),130.
[128] 梁兢波、阮永华,(1993),光谱实验室,**10**(1),24.
[129] 张勇、谢淑清、潘景浩,(1997),分析试验室,**16**(2),81.
[130] 荆照政、吴珑,(1988),理化检验(化学分册),**24**(2),366.
[131] 李东、张小林、和丽忠等,(1992),光谱实验室,**9**(1~2),76.
[132] 荣廷文、王玫珉、万洪和等,(1992),分析化学,**20**(10),1153.
[133] 同[85].
[134] 马锦秋、吴跃英、王志强,(1993),光谱实验室,**10**(1),40.
[135] Vandecasteele C, Vanhoe H, Dams R et al., (1990), *Talanta*, **37**(8), 819.
[136] 同[135].
[137] 同[51].
[138] 同[69].
[139] 张元勋、张勇平、童永彭等,(1995),核技术,**18**(7),419.
[140] 同[31].
[141] 包生祥,(1995),分析化学,**23**(5),522.
[142] 包生祥,(1991),分析化学,**19**(6),690.
[143] 包生祥,(1991),分析化学,**19**(8),942.

第八章　常见有害环境元素

第一节　引　　论

一、常见有害环境元素的毒性

本章所涉及的微量元素镉、汞、铅、氡、铀、钍和放射性同位素均属于常见有害环境元素，即有毒元素。利用环境中藏量丰富的普通元素是生物进化的结果，其目的是保证生物在正常条件下，不会遭到缺乏必需微量元素的危险。生物对必需微量元素呈现出相应的代谢或体内平衡机制，以及相应的防御机制。但对于不常接触到的元素，生物不会有防御机制，因此它们对生物有毒害作用。唐任寰等[1~4]研究了周期表中主族元素对植物细胞的代表——衣藻细胞群体生长分裂的影响及主、副族元素对动物细胞模型——原生动物四膜虫的生长分裂的影响结果表明，对主族元素而言，同族中从上到下元素对细胞的营养促进作用减弱，毒性增强；同一周期中从左至右元素的营养促进作用减弱，而毒性增强的规律性。因而位于周期表中、后部且丰度较低的汞、铅等倾向为有毒元素。氡、铀、钍和放射性同位素均能产生各种衰变和裂变，由此而产生的放射性子体会对人体产生具有严重危害的内辐射，使器官受到损伤而产生癌变。

金属毒性机制是十分复杂的问题，在三种机制中任何一种都能引起金属的毒性[5]。

二、常见有害环境元素在人体内的分布

常见有害环境元素在人体内各部位的含量范围见表 8-1-1。

表 8-1-1　常见有害环境元素在人体 6 组织内的含量范围

元素	肾	肝	肌肉	骨	发	指甲	参比人
镉	18～310	2～22	0.14～3.2	1.8	0.24～2.7	0.08～3.4	50
汞	0.3～12	0.018～3.7	0.02～0.7	0.45	1.2～7.6	0.07～7	
铅	1.2～6.8	3～12	0.23～3.3	3.6～30	3～70	14～170	120
铀	0.009～0.024	0.003	0.000 9	0.000 16～0.07	0.000 13		0.09
钍				0.002～0.012	<0.02		

注：单位为 mg/kg 干重；参比人以 mg/70kg 鲜重。本节表格数据均取自《生命科学中的微量元素》[5]。

血液的组成受体内平衡的控制，微量元素进入血液，再由血液带往各器官组织。有毒金属通过血液带到相关的器官组织累积，如镉在胃中累积、汞在肾和发中累积。有害环境元素在血液各部分中的含量见表 8-1-2。

表 8-1-2　常见有害环境元素在人全血、红细胞、血浆和血清中含量(mg/L)

元素	全血	红细胞	血浆	血清
镉	0.005		0.002	0.002
汞	0.007	0.007	0.006	0.012
铅	0.21	0.46	0.13	0.016～0.13
钍	0.000 2～0.002	0.000 16	<0.000 04	
铀	0.000 5	0.000 24	<0.000 13	

由于人对自然界生态平衡的破坏，有害环境元素正越来越严重地影响人类生活。大气、水和食物链是有害环境元素进入生物圈的主要途径。植物在代谢过程中能蓄积有毒元素，动物从它们的食物和环境中富集有毒元素。日本水俣病是人们长期食用含汞鱼类所致。在满足正常营养的需要中，人们也从食物链中摄入有毒元素，有关摄入及排泄情况见表 8-1-3。

表 8-1-3　膳食中有害环境元素摄取及排泄情况

元素	镉	汞	铅	铀
原子序数	48	80	82	92
比重	8.65	13.54	11.35	18.95
人体(mg/ 70kg)	50	13	120	0.09
血液总量(mg)	0.036	0.026	1.4	0.004 6
主要分布部位	27.8%肾、肝	69.2%脂肪、肌肉	91.6%骨	65.5%骨
膳食的摄取量(mg/d)	0.215	0.02	0.45	
排泄量				
尿(mg/d)	0.3	0.015	0.03	
汗(mg/d)		0.000 9	0.256	
毛发(μg/g)	2.8～1.8	6	18～19	

有害环境元素的急性致死剂量见表 8-1-4。

人从自然环境及食品中摄入有毒元素后，经消化道吸收，通过血液分布于体内组织和脏器，并在相应的器官内蓄积，其吸收、代谢、排泄和蓄积的途径各不相同。汞在体内停留时间为 50～100 天，镉为 400～800 天，而铅和钍可长达超过 1 600 天。国际辐射防护委员会(ICRP)给出的有害环境元素的人体生理学数据见表 8-1-5。

表 8-1-4　有害环境元素的急性致死量(mg/kg 鲜重)

元素	化学式	LD_{50}	实验动物	注射方式
镉	$CdCl_2$	1.3	兔	静脉注射
汞	$HgCl_2$	1.5	兔	静脉注射
铅	$Pb(C_2H_3O_3)_4$	70	鼠	腹腔注射
钍	$ThCl_4$	18	鼠	静脉注射
铀	$UO_2(NO_3)_2$	1	鼠	静脉注射

表 8-1-5　有害环境元素的人体生理学数据

元素	每日摄取量(g/d)	组织中平均浓度(g/g)	生物学半减期(d)	吸收率	
				经口	经呼吸道
镉	—	4.3×10^{-7}	200	2.5×10^{-3}	0.25
汞	2×10^{-5}	—	10	0.75	0.63
铅	4×10^{-4}	1.1×10^{-6}	1.46×10^{3}	0.08	0.29
钍	—	—	5.7×10^{4}	10^{-4}	0.25
铀	2×10^{-6}	3×10^{-10}	100	10^{-4}	0.25

三、有害环境元素的螯合促排

有害环境元素对人体危害极大，首先应以预防为主，应综合治理环境，避免与有毒金属或其化合物的接触。如发生中毒后，可用螯合剂疗法作特殊治疗。常用巯基络合剂和氨羧络合剂。二巯基丙醇(BAL)可用于治疗砷、铅、汞等急性中毒。

巯基络合剂还有青霉胺(治铅、汞中毒)、二巯基丙磺酸钠(治汞、铅中毒)、二巯基丁二酸钠(治铅、汞中毒)、巯乙胺(治四乙铅中毒)。

氨羧络合剂中研究最多的是二乙胺四乙酸(EDTA)及其盐。$Na_2CaEDTA$ 治疗铅中毒效果最好，还能促排钚、钍、铀等放射性元素。

此外，二乙撑三胺五乙酸三钠钙($Na_3CaDTPA$)也可治疗铅中毒和促排放射性元素钚、钍、铀等。

第二节　常见有害环境元素的生物化学作用

一、镉的生物化学作用

(一)人体中镉的分布

在无镉污染区居住的50岁的标准人(标准男子体重70kg),全身镉总负荷量(total body burden)为30mg,平均体内浓度为0.43μg/g。胎儿、新生儿基本上不含镉。锌在人体内的总负荷量为2.3g,平均体内浓度为33μg/g。在人体内,锌、镉分布不相同:在肝和胰脏中Zn/Cd比为15;肺、脾及睾丸中为30;大动脉中为50;而肾脏中为1.4。镉在人体主要分布于肝、肾内,约占全身总镉量的1/2～1/3。肾皮质的浓度最高,比人体中镉平均浓度高100倍左右。肺、胰、甲状腺、膀胱、睾丸、肌肉和脂肪等处的浓度中等,骨组织再次之,脑组织浓度最低。长期吸入低浓度镉时,临界器官(指化学物质侵入时,最早出现受累的器官)是肾和肺;长期摄取被镉污染的食品时,临界器官是肾。不吸烟者的肝、肾、肺中镉平均量为6.6mg,而吸烟者为15.8mg。没有接触镉的人体,其血液中平均水平低于1μg/100mL。接触镉的工人血液中曾发现浓度达到30μg/100mL。当这种工人停止接触镉时,血液中镉浓度减少。我国栗香莲等人[6]用原子吸收光谱法研究了120例3～10个月发育正常胎儿的甲状腺、胸腺、肾上腺内Fe, Mg, Mn, Cd, Zn和Cu 6种元素含量进行测定,结果见表8-2-1(只列出Cd值)。结果表明,甲状腺和胸腺内所含Cd的量随胎儿的增大而增加。Cd是污染元素,来自母体,表明环境中的Cd对胎儿的甲状腺的发育是有影响的。肾上腺内Cd量随胎儿增大而减小,但3～8个月胎儿中,Cd的量高于甲状腺和胸腺。Cd可以损伤肾脏,表明环境污染已危及到胎儿。内分泌腺发育正常与否决定胎儿能否健全成长。孕妇须防止污染元素的侵害。

表8-2-1　Cd在胎儿内分泌腺内的分布(μg/g)

腺　体	胎龄(月)			
	3～4	5～6	7～8	9～10
胸腺	1.56±0.20	1.99±0.14	2.04±0.15	3.90±0.26
甲状腺	1.79±0.12	1.99±0.15	2.45±0.16	3.79±0.27
肾上腺	8.02±0.62	6.05±0.57	4.67±0.20	3.31±0.23
小计	11.37	10.03	9.16	11.0

刘宗印等[7]用等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)测定了40份正常脑脊液的10种微量元素(Zn, Fe, Mn, Ni, Co, Mg, Ca, Cu, Cd, Cr),其中镉的含量为0.084 6μmol/L。研究结果表明,脑脊液微量元素含量无年龄和性别差异,建议上述数据可作为正常参考值,对研究病理状态下脑脊液微量元素代谢的变化具有一定的参考价值。

(二)镉在人体中的新陈代谢

镉主要通过饮食和呼吸进入人体。溶解性的镉化合物从皮肤渗入虽可发生,但对一般人群机会极少。食品中水果、谷物、蔬菜的镉含量最低,甲壳类和动物的肾、肝中镉浓度最高。但在受污染地区的稻田中生产的大米,镉含量比未受污染地区可高达30倍之多。世界卫生组织制定镉的饮水标准为10μg/L。美国和许多国家及我国均采用此标准。一般饮水中含镉量低于1μg/L。烟草易富集镉,每支香烟中约含1～2μg镉。已发现吸烟的年数与镉在肾、肝和肺中的含量之间有明显的正相关。

镉摄入体内被吸收后,排出非常缓慢,在人体的生物半衰期为16到38年。各组织器官的生物半衰期也不尽相同,肾的半衰期为17年,肝为7年。大量接触镉的工人,其肝的生物半衰期缩短至5年。镉的生物半衰期还随性别和年龄而异。

Roels[8]和Ellis[9]用γ射线活化分析法研究了镉作业工人在肾皮质、肝、血液和尿中镉的相互关系,证明尿镉和肾镉、肝镉有非常好的相关性。故确信镉在泌尿系统的代谢对镉在体内的负荷量是很好的生物监测参数,至少在有明显的肾功能障碍以前可以应用。血镉浓度可非常迅速反映出短期暴露指标,比尿镉更直接,但不能得到血镉浓度和身体负荷量的关系。一般人血镉水平较低,平均值为10ng/mL,分析较难,数据偏差较大。毛发中的镉可大致反映空气的污染程度,但难于区别毛发表面污染的镉和内部的镉。

(三)镉的生物化学作用

金属硫蛋白(MT)是一类金属和含硫蛋白结合的产物,在含大量镉时称为镉硫蛋白,是目前已知的唯一含镉

的蛋白。人肝金属硫蛋白(MT-2)的 Zn/Cd 比为 98∶1；马肝的 MT-A 为 92∶5；马肾的 MT-1A 为 45∶54；MT-1B 为 35∶63。对镉锌硫蛋白研究结果表明，每一分子 MT 要结合 7 个 Cd 或 Zn，这些金属都和半胱氨酸的巯基结合，相当于平均每三个半胱氨酸结合一个金属。亲硫的过渡金属离子可以互相取代，其取代能力的顺序为：Ag(Ⅰ)＞Hg(Ⅱ)＞Cu(Ⅱ)＞Cd(Ⅱ)＞Zn(Ⅱ)。体内大量存在的天然 Zn-MT 在遇到进入人体的 Cd 时，Zn 即被取代而形成 Cd，Zn-MT。正常情况下，少量 MT 在肝脏中合成，与被机体吸收的镉结合而解毒。过量镉不能全部与 MT 结合时，则产生毒副作用。Cd 使含巯基的酶失去活性而体现毒性，也可引起核酸立体结构变化，使其生理功能受抑制或破坏而导致中毒。

1975 年，世界卫生组织(WHO)对人体肾皮质中镉的临界浓度定为 200μg/g(湿重)，超过此限即产生急性或慢性中毒，建议每人每周最大允许摄入量为 400～500μg，或每人每天为 57～71μg。

二、汞的生物化学作用

(一)人体中汞的分布

生物圈中所有生物几乎都含有不同程度的汞。除职业暴露外，人对汞的摄取主要通过食物链进行。从水俣病患者尸检结果来看，死者器官中的汞含量明显高于对照组：肝汞含量为 70.5μg/g(对照组最高为 1.06μg/g)；肾汞 144.0μg/g(对照 2.04)；脑汞 24.8μg/g(对照 1.54)；发汞高达 705μg/g(对照 7.94μg/g)。急性汞中毒患者的脑汞浓度为肝汞浓度的 24%；脑/肾比例为 22%。其器官积累顺序为肝＞肾＞脑＞血液。慢性患者脑汞浓度与肝汞浓度之比为 0.5∶1，脑汞与肾汞之比为 1∶1，器官积累顺序为肝＞肾＝脑。无机汞主要积存于肝和肾，有机汞则积存于脑。肝、肾、脑等器官积累的汞浓度超过阈值后，造成器官营养障碍，蛋白质合成下降，导致功能衰竭。

(二)汞在人体中的新陈代谢

汞化合物进入人体的过程大致可分成经饮食由消化道吸收，经呼吸进入肺部吸收和直接由皮肤吸收三个途径。金属汞以蒸气形式由呼吸进入肺泡，通过肺泡壁迅速扩散被红血球结合，并氧化成离子态汞。动物试验表明，约 25～50%汞能进入肺泡，其中 80%能被氧化成汞离子，结合在红血球和血清蛋白上，在血液中循环。一部分通过肾排泄；一部分通过血液进入大脑，累积在神经系统中。汞蒸气还能通过脐带进入胎儿。血液吸收有机汞的能力远大于元素汞和无机汞。有机汞主要分布在血浆中，无机汞分布在血清内。肠胃道吸收氯化汞的能力随年龄增加而下降。鱼体内一般甲基汞占总汞的 20%　80%。

汞化合物主要经乳汁、尿、粪排泄。口服的汞除胃肠道吸收外，全部由粪便排出。烷基汞比无机汞排泄慢得多；烷基汞中，乙基汞又比甲基汞排泄快得多。有机汞进入体内器官内，能长期、高浓度累积在体内。各器官中汞排泄也不同，血汞排泄最快，肝汞次之，肾汞再次，脑汞半衰期最长。汞的半衰期公认值为 70 天，脑汞半减期可能超过一年。

值得注意的是甲基汞可通过胎盘进入婴儿体内。母亲血中甲基汞含量超过 300ng/g 时，胎儿即出现水俣病症状，超过 400ng/g 时，出现全部症候。新生儿体内红血球中甲基汞含量要比母亲体内的平均值高 28%。丰伟悦等[39]用中子活化分析法测定产妇及新生儿发汞的含量，因发中甲基汞含量要比血中高几十倍，故易于测量，结果表明婴儿发汞与母亲发汞呈显著正相关，平均值要高 12%。付云娜等[10]对锦州湾地区人发中汞、镉含量累积作调查结果表明，同一地区渔民发中 Hg，Cd 量较农民要高，其主要原因是渔民食用较多受 Hg，Cd 污染的海产品所致。

(三)汞的生物化学作用

汞对巯基有很强的柔和性，汞也能与细胞膜上的磷酸基团及酶的氨基和羧基反应。汞能干扰核酸代谢的各个水平，包括核酸的转译和复制能力，引起染色体畸变。汞与嘌呤或嘧啶反应时，核苷、核苷酸表现出明显中毒现象。汞与 DNA 作用，使 DNA 不能复制出螺旋状的股结构。

烷基汞对细胞的每一种生长过程都有重要的影响。甲基汞引起蛋白质合成活性降低，干扰各种氨基酸的合成，引起蛋白质合成障碍等。

三、铅的生物化学作用

(一)人体中铅的分布

人体中的铅主要从食物、空气和水中摄入。人体所有组织与脏器中均有铅的存在。一般认为，心、肌肉、膀

胱、食管、脑、胃和结肠不可能蓄积铅，而骨骼、主动脉、肝、肾、胰、气管、喉、肺和皮肤等有蓄积铅的作用。骨骼中含铅量约为人体总铅量的90%以上(儿童为64%)；头发和指甲中铅含量较高；软组织中以主动脉、肝、肾含量较高；血铅量约为体内总铅量的2%以下，其中约90%与红细胞结合，余者在血浆中。

判断人体环境铅接触的指标常用血铅、发铅。血铅主要反映近期铅接触程度。头发作为活体检查材料，有取材易、运送方便的特点，而且由于头发生长期摄入的金属含量不再与体内保持动态平衡，故发铅可反映个人在某一时期的铅接触状况。刘苹等[11]研究了唾液铅和血铅量间的关系，结果表明，虽然有报道说唾液铅可代替血铅作为职业性铅中毒的诊断指标，但对低水平铅接触者，以唾液铅代替血铅诊断本底铅吸收是不可靠的。但唾液铅和血铅一样，也能反映大气铅污染所导致的人群体内铅负荷水平。唾液铅测定易为人群所接受，在流行病学调查中可作为筛选重点或高危人群的依据。

(二)铅在人体中的新陈代谢

铅的吸收有呼吸道、胃肠道和皮肤吸收三种途径。除极少数无机铅化合物及四乙基铅外，一般不经皮肤吸收。铅通过呼吸道吸入时，成人肺中的沉积率在30%～50%之间。小颗粒会很快被肺吸收。胃肠道的吸收明显低于肺部。在一般人群血铅范围内，空气中1μg/m^{3}铅的作用相当于每100mL血中1.0～2.0μg铅；而一般每人每日通过食物摄入铅约300～400μg铅，其中仅有5%～10%可以被吸收。

铅在体内主要分布在骨骼(90%或更多)，其余分布在血液与软组织(特别是肝与肾)。硬组织(骨骼)中的铅反映人体长期接触的蓄积，体液则反映当前新近的铅接触。

铅主要经肾脏与肠道排出，其它途径尚有胆汁、乳汁、唾液、汗液、毛发。据报道，每人每日从粪便中排铅175μg，从尿中排铅30～40μg，从汗中排铅65μg。

(三)铅的生物化学作用

铅的最突出生化作用为与蛋白质上的巯基(—SH)有高度柔和力，而抑制酶的活性。世界卫生组织提出的血铅容许水平为：男40μg/dL；女30μg/dL。

童永彭等[73]对上海、北京、广州、昆明、包头五城市近50例中期胎儿组织中12种元素含量，用质子激发X荧光法(PIXE)测定结果表明，上海空气气溶胶含铅量最高，该市胎儿组织中铅含量也最高，而且铅含量与该市的癌症调整死亡率呈正相关，为铅具有致癌可能性提供了新的佐证。

四、氡、铀、钍和放射性核素

氡、铀、钍和其它放射性同位素均来自于自然环境和人为核污染。土壤及岩石中的铀、钍产生的氡以及地下水中的氡构成了生态环境中的氡的主要来源。核污染造成大气、饮水及食物中沾染了大量放射性核素，这些核素经过食物链进入人体而造成危害。

放射性核素对环境及人体影响取决于其形成形式。如天然水中，不同物理-化学形式的放射性核素中，低分子量的颗粒，如以无机离子形式存在的放射性核素，其危害性就要比大分子颗粒(如呈胶体态)的放射性核素来得大。短寿命裂变产物，如^{222}Rn对人的影响较大。长寿命放射性核素通过食物链进入人体后，如^{210}Pb在胸骨中含量最高，表明其在骨中累积，其次是肝、肾，肌肉最少。可溶的铀化合物对肾有毒，导致肾衰竭。某些放射性同位素(如^{222}Rn，^{87}Rb，^{232}Th等)通过呼吸或食物进入人体，会进一步衰变，放射出α粒子，对人体产生具有严重危害的内辐射，使器官受到损伤产生癌变。

氡、铀、钍和放射性同位素这一类有害环境元素对人体的各种影响及研究的报道日益增多，采用各种分析方法对其进行监测日显重要。

第三节　痕量镉的测定

一、引　　言

镉具有4d^{10}5s^{2}的电子构型，容易失去两个电子成为Cd(Ⅱ)。镉的化学性质和锌相近，对硫具有很强的亲和性，并可置换酶中的锌，从而引起毒性。镉在地壳中的丰度约为0.2μg/g，在重金属中，除汞以外，镉是地壳丰度最小的元素之一。但由于人类的活动，由采矿、冶炼、颜料等途径放出镉而污染了大气、水和土壤生态环境。联合国粮农组织(FAO)/世界卫生组织(WHO)联合专家委员会将镉列为仅次于黄曲霉毒素和砷，而列于第三位最优

先研究的食品中的污染物。生物样品中镉的测定方法种类繁多，从经典的双硫腙比色法到较常用的原子吸收光谱法、伏安法，到用大型仪器的电感耦合等离子体原子放射光谱及中子活化分析均有多篇报道。新的方法也都有了应用，如用碳纤维电极伏安法等。还有将富集和测定集于一体，提高灵敏度的微柱富集-ICP-AES、FIA-AAS、离心光度法等。将发中多种微量元素含量和癌症病人的病理状况进行关联[58]，发现癌症病人 Zn，Mg 含量偏低，而 Cd 含量偏高。表明当体内含有 0.000 1～0.001mol/L Cd 时，将抑制凝聚酶、淀粉酶、过氧化氢酶、转化酶、还原酶的活性。Cd 的慢性中毒会引起肝硬变、前列腺癌、呼吸道癌等。测定发样中微量元素为癌症与微量元素关系的研究提供了较有价值的信息。

二、人发中镉的测定

(一)原子吸收分光光度法测定人发中的镉[12]

人发中镉和铅含量较低，难以用火焰原子吸收法直接测定，若用灵敏度较高的石墨炉原子吸收法测定，则因头发中氯化物含量高，基体干扰比较严重，影响测定准确性。溶剂萃取法兼有分离和富集两种作用，不仅能消除或减少共存离子的干扰，而且可以提高测定灵敏度。

取枕部离发根 2～3cm 长的头发，放入 60℃ 1% 白猫牌洗洁精中浸泡半小时，不断搅拌，随后用水冲洗 10 次，放入烘箱中，在 120℃ 下烘 1.5h，保存于干燥器中。称取试样 0.100 0g 于 50mL 烧杯中，加入 5mL 消解液($HClO_4$: HNO_3 = 1:5)，于砂浴上加热，直到冒高氯酸白雾，取下冷却至室温。移入 125mL 梨形分液漏斗，加盐酸(1 + 1) 10mL，高氯酸(1 + 10)2mL，加水至约 50mL，加入碘化钾溶液 10mL、抗坏血酸溶液 5mL、甲基异丁酮 5.00mL，振摇 4min，静置 20min 后，弃去水相，有机相移入 10mL 容量瓶，用甲基异丁酮烯释至刻度。WYX-402 型原子吸收分光光度计操作条件为：镉空心阴极灯，波长 228.1nm，灯电流 4mA，光谱带宽 0.1nm，空气流量 6L/min，乙炔流量 1L/min。测定镉的线性范围为 0～1.0μg/mL，特征浓度为 0.015μg/mL/1%。用此法测定发样，加样回收率在 95.4%～103.1%。对测定 0.5μg/5mL 的镉的影响(相对误差小于 ± 5%)，1 000 倍的 Na^+，K^+，Ca^{2+}，Cl^-；100 倍的 Mg^{2+}，F^{3+}，Fe^{2+}，Al^{3+}，Zn^{2+}，Ni^{2+}，Mn^{2+}；50 倍的 Cu^{2+}，Co^{2+}，F^-；10 倍的 NO_3^-，SO_4^{2-}，Ti^{4+}，Ag^+，Pb^{2+} 及 4 倍的 Cr^{6+}，Cr^{3+}，Hg^{2+} 均不干扰测定。

(二)流动注射-火焰原子吸收光谱法测定人发中的镉和铅[13]

溶剂萃取操作繁琐，可采用流动注射进行在线萃取，操作简单、节省试剂。

粗称 0.5g 左右发样，60℃ 温水中用白猫牌洗洁精洗涤 3 次后，再用去离子水冲洗干净并烘干。准确称量后放入 100mL 烧杯中，加入混酸(H_2O:HNO_3:$HClO_4$ = 4:4:1)10mL 浸泡过夜，次日在低温电热板上加热分解至白烟冒尽，溶液近干为止。冷却后加入 8mL 水，以溴酚蓝为指示剂，用 HNO_3(1 + 1)或氨水(1 + 1)调至溶液为黄色(溶液 pH 为 3)，转入 10mL 容量瓶中定容待测。采用吡咯烷 = 硫代氨基酸铵(APDC)-甲基异丁基酮(MIBK)萃取体系，用流动注射进行在线萃取，预浓集人发样溶液中的镉和铅。

APDC 为 1% 的 pH4.5 醋酸/醋酸钠溶液，以防止 APDC 遇酸性样品分解而影响萃取效率和阻塞管道。载液为水，另有样品液和 APDC 两进口管，MIBK 放于置换瓶内。流动注射仪的操作条件经优化后为：萃取盘管长度为 3.6m，内径为 0.5mm；萃取富集时，最佳水相流速为 6.8mL/min，有机相流速为 0.36mL/min，APDC 溶液流速为 0.6mL/min；测定镉时，为与原子吸收光谱仪工作状况匹配，载液流速为 7.6mL/min；测铅时，直接靠雾化器的自然抽吸注入有机相，注柱体积为 900μL。工作曲线线性范围为 0～0.25μg/mL Cd、0～3.0μg/mL Pb。对含 Cd 和 Pb 分别为 0.02μg/mL 和 0.20μg/mL 的溶液，相对标准偏差分别为 3.4% 和 3.8%(n = 9)，与直接用水溶液进样测定相比，Cd 和 Pb 的灵敏度分别提高 21 倍和 23 倍。分析速度达 23 次/h。Cd 和 Pb 的回收率分别在 87.3%～97.0% 和 91.9%～107.3% 之间。在 Cd 含量为 0.020μg/mL、Pb 为 0.20μg/mL 的标液中，加入 1 000μg/mL 的 Na^+，K^+，Ca^{2+}；500μg/mL Mg^{2+}；20μg/mL Zn^{2+}；10μg/mL Fe^{3+}；5μg/mL Cu^{2+}；1μg/mL Mn^{2+} 均不干扰测定。

(三)荧光熄灭法测定人发中的镉[14]

利用室温下 Cd(Ⅱ)-四(4-三甲铵苯基)卟啉(TAPP)的形成使 TAPP 的荧光发生静态熄灭，利用咪唑(Imid)、十二烷基硫酸钠(SDS)和乙醇增敏、增稳，建立了测定人发中镉的荧光熄灭法。

人发样消解并用 MIBK 萃取分离后，加入 5% Imid 1.0mL、3.25 × 10^{-6}mol/L TAPP 水溶液 1.5mL、1mol/L NaOH 溶液 1.5mL，再加入 2% SDS 水溶液 1.0mL 和 95% 乙醇 3.0mL，定容于 25mL 容量瓶中。室温放置 5min 后以 1cm 荧光池，在 λ_{ex} = 415nm、λ_{em} = 650nm 处，用 F-4000 型荧光分光光度计测量荧光强度，计算 ΔF 值。Cd^{2+}

含量在 0～10ng/mL 范围内与 ΔF 呈线性关系，检出限为 0.3ng/mL，相对标准偏差为 4.1%。用本法测定人发中的镉，得含镉量为 1.03μg/g，与 AAS 测得的 1.0μg/g 对照，结果吻合，回收率在 92%～104%之间。对 0.20μg Cd（相对误差小于 ±5%），允许下列离子存在（μg）：Cl^-（2500），Br^-（750），I^-（200），NO_3^-，$C_2O_4^-$（5000），NO_2^-（500），Ba^{2+}（400），Ca^{2+}（200），Mg^+（100），Al^{3+}（20），Pb^{2+}（4.0）。仅允许等量的 Cu^{2+}，Zn^{2+}，Hg^{2+}，Fe^{3+} 及 5 倍量的 Co^{2+}，Mn^{2+} 存在。

（四）示波极谱法同时测定人发中的铜、铅、镉、锌[15]

称取 0.40～0.60g 发样，用氯仿、丙酮和洗发精各洗涤两次，用去离子水洗干净，烘干、冷却，加入适量浓度的 HNO_3 和 $HClO_4$，加热消化。以少量 1∶1HCl 溶解残渣，转移至 50mL 容量瓶中，稀释至刻度。取适量发样溶液，加入 pH 6.30 缓冲溶液 1.0mL，9.0%乙二胺水溶液 1.0mL，1×10^{-3}mol/L 5，7-二溴-8-羟基喹啉（5，7-Br_2-O_x）乙醇溶液 0.3mL 及 0.3mol/L 柠檬酸钠溶液 0.50mL，摇匀，放置 15min，用水稀释至 10mL。5，7-Br_2-O_x 与 Cu^{2+}，Pb^{2+}，Cd^{2+} 的络合物和乙二胺与 Zn^{2+} 的络合物在底液酸度为 pH 6.30 的情况下，产生灵敏的极谱波。在 JP-1A 示波极谱仪上测量 -0.42，-0.54，-0.70 和 -1.2V 处导数波高，即可对 Cu^{2+}，Pb^{2+}，Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 进行定量。铜量在 0.006 0～0.3μg/mL，铅量在 0.008 0～0.24μg/mL、镉量在 0.006 0～0.14μg/mL 及锌量在 0.005 0～0.25μg/mL 范围内呈线性关系，检出限均为 0.004 0μg/mL。回收率为：Cu（95.7%～107%），Pb（95.3%～109%），Cd（95.0%～110%），Zn（91.0%～103%）。对含 1.0×10^{-5}mmol/L Cu^{2+}，Pb^{2+}，Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的 10mL 溶液（相对误差小于 ±5%），允许下列离子存在（mg）：Ca^{2+}（1.0），Ba^{2+}（1.0），Mg^{2+}（1.2），Ni^{2+}（1.2），Co^{2+}（0.08），Bi^{3+}（0.08），Al^{3+}（0.03），Fe^{3+}（0.03），Cl^-（3.6），SO_4^{2-}（9.6），NO_3^-（6.0），PO_4^{3-}（0.10），$C_2O_4^{2-}$（0.24），EDTA（0.20）。在 Cu^{2+}，Pb^{2+}，Cd^{2+}，Zn^{2+} 中，某一离子视为待测组分，其余离子视为干扰离子，则干扰离子与待测离子的摩尔浓度比在 50～100 倍之间，不影响待测组分的测定。

（五）微分电位溶出法测定人发中铜、铅、镉、锌[16]

将发样用海鸥洗发膏和二次蒸馏水洗净，于 80℃ 烘箱中干燥，准确称量 0.200 0g 于小烧杯中，加 4mL HNO_3，1mL $HClO_4$，加盖表面皿，于电热板上低温消化，近 2h 蒸干，驱赶 $HClO_4$ 酸雾，冷却，用二次水蒸馏溶解，定容至 25mL 容量瓶中。采用三电极系统：JCZ-A 圆盘旋转玻碳电极、饱和甘汞电极、铂片对电极。50mL 烧杯作电解池，加入 20mL 0.002 5mol/L HCl-0.2mol/L NH_4Cl（pH2.6）底液，注入发样溶液 2.5mL，用 DPSA-2 型微分电位溶出仪，于 -1.25V 电解富集 80s，搅拌时间 60s，静置溶出。记录 $\frac{dt}{dE}\sim E$ 曲线，记录峰高和峰电位。四元素在上、下限 -1.10～0.10V 条件下同时出峰，峰电位分别为 -0.20V(Cu)，-0.46V(Pb)，-0.67V(Cd)和 -1.02V(Zn)。铜、铅、镉、锌最佳测定条件如表 8-3-1 所示。

表 8-3-1　铜、铅、镉、锌最佳测定条件

元素	电解电压（V）	记录上下限电位（V）	电解时间（s）	搅拌时间（s）	灵敏度档	电极转速（r/min）	元素	电解电压（V）	记录上下限电位（V）	电解时间（s）	搅拌时间（s）	灵敏度档	电极转速（r/min）
Cu	-0.90	-0.60～-0.10	80	60	Ⅱ$\left(\frac{1}{20}\right)$	2 000	Cd	-1.10	-0.98～-0.48	300	260	Ⅲ$\left(\frac{1}{5}\right)$	2 000
Pb	-1.10	-0.90～0.30	80	60	Ⅲ$\left(\frac{1}{10}\right)$	2 000	Zn	-1.25	-1.10～-0.60	80	60	Ⅱ$\left(\frac{1}{30}\right)$	2 000

本法线性范围为：Cu（0～25μg/L），Pb（0～5μg/L），Cd（0～0.5μg/L），Zn（0～250μg/L）。测定发样回收率为 97.6%～104.6%，相对标准偏差小于 4.3%。

（六）电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定人发中的六种元素[17]

采用电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES）测定生物样品时，某些组分含量极低，而样品中基体干扰很严重，高盐组分会堵塞雾化器。为降低样品盐含量，常用稀释方法，这将导致痕量组分测定准确度降低。如采用微柱、选择适当 pH 值使痕量组分的分离与富集同步进行，更利于 ICP-AES 测定。

郭伊荇等[17]将市售定量滤纸用苄基三甲基氢氧化铵及环氧氯丙烷将其环氧活化，再与二亚乙基三胺（DTA）反应，制成 DTA-纤维，再与 8-羟基喹啉-5-磺酸反应，制成 8-羟基喹啉-5-磺酸纤维滤纸片，将 200mg 滤纸片填充

在长 100mm×6mm 内径玻管中，制成微柱。微柱使用前先用 3mol/L HNO_3(3mL)洗涤，再用水洗至中性，用缓冲液调节至 pH 6.5。准确称取 0.25g 人发，加 20mL 3mol/L HNO_3，浸泡过夜，在电热板上于 150℃ 加热 3h，消化完全后，用氨水调至中性，再用缓冲溶液调至 pH 6.5±0.1，最后定容至 25mL。将此溶液注入微柱中，调节液体流速为 1.5mL/min，待试液全部流完后，分别用 2mL pH6.5 缓冲液及 2mL 水洗柱。最后用 5mL 3mol/L HNO_3 洗脱柱中全部 M^{n+}，洗脱液用 PLASMA-SPEC(Ⅰ)电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定。射频功率为 1.0kW，冷却气流量为 12L/min，雾化气流为 0.4L/min，观测高度由仪器自动调节。微柱对 Zn^{2+} 的富集倍数可达 198.6 倍。用此微柱富集-ICP-AES 法测定标准人发样品结果列于表 8-3-2。

表 8-3-2 标准人发样品(GBW 09101)分析结果(μg/g)

人发标样	Cu	Cd	Co	Ni	Mn	Al
推荐值	23.0±1.4	0.095±0.012	0.14±0.008	3.17±0.4	2.94±0.20	13.3±2.3
实测值	23.9±0.35	0.09±0.05	0.14±0.025	3.00±0.05	2.73±0.025	12.7±0.2

(七)X 射线荧光光谱测定人发中的锌、镉、镍、铜[18]

称取人发 0.500 0g，经 HNO_3-H_2O_2 消解后，用水稀释至约 10mL，加 1mL 饱和 NaF 溶液，摇匀，5min 后加 pH9.0 氨性缓冲液 5mL，加水稀释至 20mL。室温下浸入国产的 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)聚丙烯腈膜萃取 23h。再将 PAN 膜置于红外灯下烘干，用 Philips PW 1404 X 射线荧光光谱仪测定，仪器工作条件如表 8-3-3 所示。

表 8-3-3 XRF 仪工作条件

元素	Zn	Ni	Cd	Cu	元素	Zn	Ni	Cd	Cu
分析线(2θ)	K_α(41.79)	K_α(48.73)	K_α(21.72)	K_α(48.09)	管电压(kV)	50	50	50	50
分析晶体		LIF(200)			管电流(mA)	40	40	30	40

实测发样结果见表 8-3-4。

表 8-3-4 发样分析结果

元素	XRF		AAS 法	元素	XRF		AAS 法
	测定值(μg/g)	RSD(%，n=5)	测定值(μg/g)		测定值(μg/g)	RSD(%，n=5)	测定值(μg/g)
Zn	104.01	3.2	110.2	Cd	8.67	6.8	8.85
Ni	14.62	4.2	14.3	Cu	10.98	4.7	10.6

三、体液中镉的测定

(一)离心光度法测定血清中的镉[19]

取血清样 0.50mL 于小烧杯中，加入 2mL 浓 HNO_3 消化，加热至近干，用 0.15mol/L HNO_3 1.0mL 溶解，移入 10mL 离心管中，加入 3.0mol/L KBr1.5mL，1.00×10^{-3}mol/L 罗丹明 B(RB)3.0mL，加水至 10mL，倒入小烧杯中调节 pH 为 1.70，再倒入原离心管中，放置 70min，置离心管于离心器离心分离 10min(3 500r/min)，取出离心管用玻璃毛细管把溶液真空抽吸除去，粘附在管壁上的络合物沉淀用 10.0mL 无水乙醇溶解。以同样条件制备试剂空白作参比，于 560nm 波长处用 0.5cm 比色皿测定吸光度。含镉量在 $1.00\times10^{-3}\sim1.00\times10^{-2}$μg/10mL 符合线性关系，表观摩尔吸光系数为 $\varepsilon_{560}=5.06\times10^{8}$L、$mol^{-1}cm^{-1}$。测血清的回收率为 96%~102%，相对标准偏差为 3.5%。在测定 1.00×10^{-2}μg/10mL 镉时(允许误差≤±0.5%)，10^5 倍的 NO_3^-；5×10^4 倍的 Cl^-；10^4 倍的 Na^+，Mg^{2+}，Ca^{2+}，Zn^{2+}，Al^{3+}；8×10^3倍的 Fe^{3+}；5×10^3倍的 Pb^{2+}，Ni^{2+}，Co^{2+}，Cu^{2+}，Hg^{2+}，SO_4^{2-}，SiO_3^{2-}；4×10^2 倍的 Pd^{2+}，I^-，PO_4^{3-}；100 倍的 As^{3+}，As^{5+}；10 倍的 Ag^+，Au^{3+}，Bi^{3+}，Sb^{3+} 不干扰测定。

(二)原子吸收光度法测定尿液中的镉、钴、镍[20]

钴、镍和镉离子在弱酸性介质中与 APDS-Fe^{2+} 产生共沉淀，用流动注射(FIA)在线共沉淀预浓集痕量三元素，用甲基异丁基甲酮溶液(MIBK)将沉淀在线引入火焰原子化器中进行 AAS 测定，显著提高了 AAS 法的灵敏

度和选择性。

取 10mL 尿样(或 0.2g 牛肝)于四氟乙烯坩埚中,加 3mL 混酸(硝酸:高氯酸 = 10:1),置于电热消化器上加热至 170℃,消化至近干,用热水洗至 15mL 塑料试管中,加 100μL 10g/L Fe^{2+} 溶液,1 滴 1% 硫代水杨酸,用饱和乙酸钠调 pH 至 3,逐滴加入 2% 抗坏血酸,至红色完全消失之后再补加 3 滴,定容到 10mL。采用 P-EFIA-200 型流动注射自动分析仪,配有双蠕动泵及四通道注射阀,其操作参数列于表 8-3-5。

样品与试剂同时泵入,进行共沉淀反应,并在编结反应器(KR)上进行收集。然后在注射阶段,用 MIBK 将 KR 上沉淀洗脱,在线输入 PE 2100 型原子吸收分光光度计进行测定,乙炔流量 1.1L/min,空气流量 9L/min,水相进样量为 7.5mL/min,氘灯背景扣除,三元素分析条件如表 8-3-6 所示。

表 8-3-5 FIA 操作参数

步骤	时间(s)	泵 1(mL/min) 0.169 0APDC	泵 2(mL/min) 样品	MIBX	阀位
1	30	0.4	2.0	1.6	装样
2	20	0.0	2.0	1.6	注射

表 8-3-6 钴镍镉分析条件

元素	测定波长(nm)	狭缝(nm)	灯电流(mA)
Co	240.8	0.7	14
Ni	232.0	0.2	23
Cd	228.9	0.7	5

测镉的线性范围为 0~40μg/L,检出限 0.3μg/L(3σ),相对标准偏差为 2.4%,分析速度 72 样/h。测标准尿样中 Cd 值为(0.051±0.002 0)mg/L,标准值为(0.053±0.003)mg/L。

(三)伏安法测定血清、尿液中的镉

移取血清 0.4mL 于 50mL 烧杯中[21],加 HNO_3(1+1)5mL,$HClO_4$ 1mL,在电热板上低温加热消化约 2h,蒸干,用水溶解,移入作为电解池的 50mL 烧杯内,用三电极系统,在 0.002 5mol/L HCl-0.3mol/L NH_4Cl 底液中,用微分电位溶出法连续测定血清中的 Cu, Pb, Cd。实际操作参数参见本节二(五)发样测定。测血清中镉的平均回收率为 101.3%,相对标准偏差为 2.6%。

Aldstadt 等[22]用醋酸纤维素透析膜-修饰汞膜电极(CM-MFE)电位溶出法测定了尿液中的镉和铅。用 3mm 直径的玻碳盘电极经电抛光、预镀汞、再修饰制成 CM-MFE。用三电极系统,电位溶出分析仪进行测定。尿样用 0.5mol/L 的硝酸酸化,取一定量溶液用标准加入法测定。富集电位为 -0.9V,富集时间为 300s(同时搅拌)。富集结束,溶出开始前停止搅拌 15s,终止电位为 -0.3V,恒电流溶出时,电流为 5μA。测定尿样结果表明用 CM-MFE 电极要比汞膜电极好。

鞠熀先等[23]用碳纤维微电极(CFME),在不搅拌条件下,在 0.1mol/L KNO_3 中同位镀汞,阳极溶出伏安法测定了血清中 Cu^{2+}, Pb^{2+}, In^{3+}, Cd^{3+} 和 Zn^{2+}。取 1.00mL 血清用 HNO_3 消化后,加 0.1mol/L KNO_3 定容。取一定量溶液用标准加入法测定。在 0.1mol/L KNO_3 底液中,不搅拌,选[Hg^+]为 6×10^{-5}mol/L 进行同位镀汞;富集电位为 -1.4V,富集时间为 8min。示差脉冲极谱仪的实验条件为 $\Delta E = 20$mV, $t_{滴} = 0.4$s, $v = 20$mV/s。Cu^{2+}, Pb^{2+}, In^{3+} 及 Cd^{2+} 同时存在时,分别在 $8\times10^{-8}\sim5\times10^{-6}$、$1\times10^{-8}\sim5\times10^{-6}$、$3\times10^{-8}\sim5\times10^{-6}$及 $1\times10^{-8}\sim5\times10^{-6}$mol/L 浓度范围有线性关系,检出限分别为 3,0.6,1.2,0.5ng/g。测血清实际结果与银基汞膜电极所得结果相符,偏差不超过 4%。

(四)发射光谱法测定耳垂血(或指血)中的 11 个元素[24]

以含 5% SiO_2 的碳粉作基体,按表 8-3-7 中所列倍率,加入光谱纯的被测元素的氧化物,制成标准基体体系。

表 8-3-7 标准系列(μg)

标准系列	Ca	P, Zn, Mg	Fe	Cu, Pb, Mu Al, Cr, Cd
1	600	60	18	6.0
2	180	18	6.0	1.8
3	60	6.0	1.8	0.6
4	18	1.8	0.6	0.18
5	6.0	0.6	0.18	0.06
6	1.8	0.18	0.06	0.018
7	0.6	0.06	0.018	0.006

用 31WI 平面光栅摄谱仪,光栅刻线 1 200 条/mm,中心波长 280.0nm,狭缝宽 20μm,遮光板高度 2.5mm。WPF-2 交流中孤发生器,5A、5s,19A、20s。9W 测微光度计,测量狭缝 0.2mm。上电极圆锥形,下电极:孔径 4mm,孔深 4mm,壁厚 0.5mm。准确称取 6mg 标准基物,小心装入下电极孔中,将 50μL 耳血(或指

血)全部注入,对 Mn,Cd,Cr 三元素,取血量需 200μL,于 160℃ 烘 2h。冷却后准确滴入一滴 5% NH_4I 和 Na_2SO_4 缓冲液,于 120℃ 烘干,按工作条件摄谱。11 个元素各种测定结果列于表 8-3-8。

表 8-3-8　11 元素的分析线、检出限、精密度、分析含量范围

分析线(nm)	检出限(μg/mL)	精密度		分析含量范围
		μg/mL	RSD%	(μg/mL)
Zn　328.23　Ⅰ	3.4	100	4.98	4.0～120
Fe　262.83　Ⅱ	6.6	30	8.18	10～600
Ca　318.13　Ⅱ	12.0	100	8.70	20～400
Cu　327.40　Ⅰ	0.38	10	3.72	0.8～40
Mg　277.98　Ⅰ	0.82	100	6.67	1.6～100
P　255.32　Ⅰ	2.3	100	5.55	4.0～1 000
Pb　283.31　Ⅰ	0.028	10	7.05	0.06～12.0
Al　257.51　Ⅰ	0.44	10	5.86	0.8～60.0
Mn　259.37　Ⅱ	0.35	10	6.65	0.6～30.0
Cd　326.10　Ⅰ	0.095	10	6.98	0.15～15.0
Cr　301.48　Ⅰ	0.075	10	8.30	0.15～15.0

测定数据表明,耳血与血清中微量元素含量一致。

(五)电感耦合等离子体原子发射光谱法测定血清、唾液中的镉、铅及其它元素[25]

量取 2mL 血液(唾液取 2mL,发样取 0.2g,牙石取 0.2g)于聚四氟乙烯塑料坩埚中,加 $HClO_4$ 1mL,硝酸 5mL,加盖后放置一夜,取盖后于电热板上在 100℃ 左右缓慢加热,待大部分样品已消化,溶液呈透明后,再升温至 160～180℃,再蒸到残留溶液约 1mL 左右,取下冷却,用蒸馏水定容于 10mL 比色管中待测。用 800SERIES-MARK-Ⅱ 型原子光量计,对试样进行 ICP-AES 测定,工作条件选择如表 8-3-9 所示。

表 8-3-9　工作条件选择

RF 发生器频率	27.12MHz
入射功率	1.15kW
反射功率	<5W
Ar 冷却气流量	17L/min
Ar 载气流量	0.3L/min
Ar 辅助气流量	1L/min(点火后关闭)
观察高度	工作线圈上方 17mm
积分时间	25s

测定的分析线、检出限和分析下限见表 8-3-10。

表 8-3-10　分析线、检出限、定量分析下限($n=10$)

元素	分析线(nm)	检出限(μg/mL)	分析下限(μg/mL)
Al	237.3	0.038	0.077
Fe	271.4	0.044	0.088
Ca	315.6	0.02	0.05
Mg	279.0	0.039	0.078
Ba	493.4	0.000 75	0.01
Co	228.6	0.004 4	0.01
Cr	205.5×2	0.005 8	0.012
Cu	324.7	0.006	0.012
Mn	257.6	0.006 4	0.013
Ni	231.6	0.011	0.022
P	224.9×2	0.12	0.24
Pb	220.3×2	0.023	0.47
Sr	407.7	0.000 24	0.002
Zn	213.8	0.001 2	0.002 4
V	242.4	0.002	0.004
B	249.7	0.004	0.008
Cd	228.8×2	0.002	0.004
Ti	334.941	0.002	0.004
Mo	202.030	0.005	0.01

测定血、发、唾液、牙石中镉的回收率在 92%～106% 之间,铅的回收率在 94%～104% 之间,也可用雾化法氢化法和 ICP-AES 联合测定人发和血清中的 30 种元素[26]。用 ICP-AES 测定了脑脊液中包括 Cd 在内 10 种微量元素含量[7]。用 ICP-AES 法测定尿毒症病人包括镉在内 7 种微量元素含量后,发现部分尿毒症病人血清中 Cd,Cr 的含量比一般人血清中 Cd,Cr 含量高,而 Ca 含量偏低[27]。

四、脏器和软组织中镉的测定

(一)伏安法测定人脑中铜、铅、镉、锌[28]

从未经过福尔马林浸泡的尸体上采取脑样(左颞叶部位),经蒸馏水、亚沸水洗涤后,在 60℃ 下烘干,捣碎使之成为粉末。取 0.2～0.5g 脑样粉末于烧杯中,加入 3mL 浓 HNO_3 及 2mL 浓 H_2SO_4,盖上表面皿,于电热板上加热消化。先低温消解,

至溶液呈透明状，升温至溶液剩 0.5mL。冷却，加入 1～2mL 亚沸水，摇动，蒸发至干。冷却后，用 0.03mol/L $HClO_4$ 底液溶解残渣，插入三电极系统，通氮气 5min。用 JP_3-1 型示波极谱仪，对 Cu, Pb, Cd, 富集电位 -0.95V，终止电位 +0.2V，富集时间 60s，静止时间 31s，清洗时间 30s；对 Zn，富集电位 -1.2V，终止电位 -0.1V，富集时间 30s，其它同上。扫描速度 100mV/s。测 Cu^{2+}，Pb^{2+}，Cd^{2+}，Zn^{2+} 的 2.5 次微分溶出伏安曲线，峰电位分别为 +0.07，-0.35，-0.57，-0.97V，用标准加入法定量。四种元素浓度在 5～100ng/mL 范围内与峰电流成线性关系。对镉、铅的回收率为 102% 和 94%。

(二)石墨炉原子吸收光谱法测定牛肝中的镉[29,30]

石墨炉 AAS 中，用平台技术克服基体干扰已得到广泛应用，但用石墨平台材料存在着化学试剂的渗透性和亲和性，在分析中引起干扰。采用玻碳材料作热解涂层石墨管的恒温平台，用 P-E 3030B 原子吸收光谱仪，测定了标准参考物质牛肝(NBC SRM 1577)中的铜和镉。测 Cd 波长为 228.8nm，通带 0.7nm。石墨炉程序：干燥温度 110℃，升温速率 2°C/s，保持 30s；灰化温度 300℃，升温速率 10°C/s，保持 20s；原子化温度根据平台面积等因素设定，升温速率 10°C/s，保持 5s；清除温度 2 600℃，升温速率 1°C/s，保持 4s。进样体积 10μL，冷却气为 Ar。测牛肝中 Cd 量为(0.23±0.002)μg/g，参考值为(0.27±0.04)μg/g。玻碳平台比石墨平台抗干扰(如 NaCl、$MgCl_2$ 等)能力强，使用寿命长。

(三)活体中子活化分析法测定人体中的 Ca，N，C 和 Cd[31]

活体中子活化分析(In vivo neutron activation analysis, IVNAA)技术是唯一的能直接测定活人体内多元素含量的方法。它包括慢中子活化分析，快 γ 中子活化分析(Prompt-Gamma neutron activation analysis, PGNAA)和脉冲中子活化分析。虽然镉在体内含量极微，但因 ^{113}Cd 能俘获大量辐照中子，所以可用活体 PGNAA 来检测人体内肝和肾中的镉，采用准直 100μg ^{252}Cf 源，用两个 Ge 检测器记录 559keV 的 γ 谱线。灵敏度和中子通量，全部照射时间和计数效率直接相关。根据 IVNAA 测定结果，美国 OSHA 把工业气体中镉的限量降低到小于 5～10μg/m^3。IVNAA 将继续用于研究接触镉的人体内各种情况，如评估肾中 Cd 的临界浓度、Cd 的生物半衰期、Cd 从肝转移到肾的速率等。Cd 的间接生物监测(如血、尿和发镉水平)和 IVNAA 测定结果的相关性也作了研究。除了活组织检查外，IVNAA 是唯一的直接监测方法。用 IVNAA 测得人体内各种元素含量如表 8-3-11 所示。

表 8-3-11　INVAA 法测得人体内各种元素的含量

人体元素	IVNAA 测定方式	标准人体内含量		γ 线能量 (MeV)
		(g)	(%)	
整个人体				
O	脉冲式	43 000	61	6.10
C	脉冲式	16 000	23	4.44
H	快	7 000	10	2.23
N	快	1 800	2.6	10.83
Ca	慢	1 000	1.4	3.10
P	慢	780	1.1	1.78
K	天然	140	0.2	1.46
Na	慢	100	0.14	2.75
Cl	慢	95	0.19	2.23
器官内				
肺中 Si	快	18		1.78
肝中 Fe	慢	4.2		0.846
肝或肾中 Cd	快	<0.15		0.559
骨中 Al	慢	<0.08		1.78
脑中 Hg	快	<0.02		0.368
脑中 Li	快	<0.01		T 计数

五、钙化组织中镉的测定

(一)双显色体系分光光度法测定指甲、人发中的铜、锌、钴、镍、镉

用化学计量学方法可不经分离直接测定多组分混合物[32],在分光光度领域获得广泛应用。用双显色体系可改善化学计量学各方法中常遇到的矛盾方程的病态情况。曾鸽鸣等[33]将双色体系和卡尔曼滤波分光光度法结合,测定了指甲、人发中的5种元素。

将指甲或人发消化的溶液,用1-(5-溴-2-吡啶偶氮)-2,7-萘二酚(5-Br-PADN)和吐温80在pH 10.0下显色,在520~620nm波长范围间隔5或2或1nm用分光光度计读取吸光度。再将试液和2-(5-溴-吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚(5-Br-PADAP)及溴化十六烷基吡啶(CPB)在pH 8.0下显色,形成第二显色体系。在500~620nm波长范围内,间隔2或1nm读取吸光度。将两体系的A值输入计算机,用卡尔曼滤波程序进行处理。双显色体系回收率为92.5%~106.0%。测定指甲中的Cd量约0.32μg/g,回收率为103.1%;发样中的Cd量为0.003μg/g,回收率94.8%。

(二)原子吸收光谱法测定趾甲、胆石中的镉和铅

趾甲样品[34]先用微沸水煮数次,除去趾甲内侧角质化蛋白,再用1%十二烷基磺酸钠溶液浸泡和搅拌30min,煮沸,用水反复洗涤至趾甲样品呈洁白状态,80℃烤箱内烘干。准确称取上述样品(约0.4g左右)置于聚四氟乙烯压力溶样器内,加1mL $HClO_4$,5mL浓HNO_3,旋紧盖。在80℃烤箱内预热1h,再升温至120℃,恒温2h,趾甲即完全溶解,冷却,于沸水浴中蒸发浓缩至体积少于5mL,冷却后用1% HNO_3稀释,定容为5mL。AAS测定Cd条件为:吸收线228.8,狭缝0.3nm,灯电流4mA,乙炔流量1.8L/min,空气流量8L/min,喷雾时间3s,积分时间5s。加样回收率范围在93.65%~101.14%。用人发标准物质(GBW 09101)对照测定Cd量为0.109μg/g,标准值为0.095±0.012μg/g。实测趾甲中含Cd量(中位值)为0.492μg/g。此法可同时测趾甲中铁、钴、镍。

称胆石0.500 0g于石英坩埚中[35],加HNO_3 5mL,于电热板上加热消化,随后滴加H_2O_2(30%),蒸干。加入$HClO_4$2mL,加盖,先低温,渐升温,使黑色褪去,加热至白烟冒尽,溶液无色。加HCl(1+1)5mL和少量水溶解残渣,移入25mL比色管中,用水稀释至刻度,摇匀。取试液10mL于25mL比色管中,加入酒石酸钾钠1mL,摇匀,六次甲基四胺5mL,溴酚红指示剂2滴,摇匀,用稀HCl或稀$NH_3\cdot H_2O$调至溶液呈紫色(pH=6~7),加入1%二乙基二硫代甲酸盐(DDTC)1mL,摇匀,准确加入1%的1-苯基-3-甲基-4-苯甲巯基-5-吡唑啉酮(PMBP)和MIBK(1+1)混合液5mL,振荡3min,分层后测定有机相中的Fe, Mn, Cu, Pb, Cd, Zn。原子吸收光谱条件为Pb:波长217.0nm,光谱通带2-1,灯电流5mA,乙炔流量1.50L/min;Cd:波长228.8nm,其它条件同Pb,空气流量均为13L/min,燃烧器高度均为2。测得加标回收率均为98%~104%之间。实测胆结石结果为胆色素类结石,Pb占0.001 1%~0.004 0%,Cd占0.99×10^{-4}~1.53×10^{-4}%;胆固醇类结石,Pb占0.000 1%~0.000 4%,Cd未检出。

第四节　痕量汞的测定

一、引　　言

汞具有$4f^{14}5d^{10}6s^2$,与Zn,Cd等同属第二副族,为过渡元素。汞在化学和生物反应中,不可能有多于两个电子被除去。汞在岩石圈中的含量在50~100ng/g之间。火山喷发气体是大气汞的主要来源,城市大气由于火力发电站燃煤的影响,汞浓度大大增加。大多数国家承认的汞在大气中的最大允许浓度为100ng/m^3。大气中汞主要是元素汞和甲基汞。尽管一般地表水中汞浓度不高,但由于生物的富集和放大作用,汞由此进入食物链,进而影响人体健康,其中尚包括使用含汞农药和污水灌溉两种污染源。汞的检测及生物样中汞含量的测定引起了极大的关注。在原有比色光度法、冷蒸气原子吸收光度法基础上,伏安法、催化动力学光度法、原子荧光法、中子活化法等相继应用到发汞、血汞、尿汞等测定中。富集和测定联合使用日益受到重视,FIA-AAS联用提高了测汞灵敏度。有机汞毒性大,采用微波感应等离子体原子发射光谱法(MIP-AES)测定鱼肉中的无机汞和有机汞的量取得了满意结果。另一值得重视的是用同步辐射X荧光法(SRXRF)测定发汞,可只用一根头发,还可进行微区分析,追踪接触汞史,颇有价值。采用光敏分离的方式,使用薄膜激光热透镜技术,能将汞和其它离子的干扰加以消除,是一种新的方法。

二、人发中汞的测定

(一)分光光度法测定人发中的汞[36,37]

2-羟基-3-羧基-5-磺酸基苯重氮氨基偶氮苯(HCSDAA)是一种新的汞的高灵敏显色剂。在乳化剂 OP 存在下,pH 10.0～10.5 的 $Na_2B_4O_4$-NaOH 缓冲液中,Hg(Ⅱ)与 HCSDAA 形成 1:2 的红色络合物,最大吸收波长为 522nm,对比度为 91nm,表观摩尔吸光系数为 1.63×10^5L/mol·cm。在上述基础上,建立了测定人发中微量汞的分光光度和流动注射分光光度测定法。

称取 30g 头发,用丙酮、乙醇、洗发精清洗数次,再用蒸馏水洗至无泡沫。低温烘干,冷却后称取适量发样于烧杯中,加 50mL 浓硝酸,低温微热至黄烟冒尽。滴加过氧化氢至无棕色气体放出,继续加热至过氧化氢分解完全,以 1mol/L 硝酸浸取,用 NaOH 中和至近中性,转入 50mL 容量瓶中,以水定容。取适量试液于 10mL 比色管中,加入 1.0mL 混合掩蔽剂(0.5mol/L NaF-5%磺基水杨酸钠-2%乙二胺水溶液)pH 10.3 的 $Na_2B_4O_7$-NaOH 缓冲液 2.0mL、5%乳化剂 OP 的水溶液 1.0mL、0.03%HSCDAA 乙醇溶液 1.5mL,用水稀释至刻度,摇匀,在分光光度计上,于 522nm 波长处,用 1cm 比色皿,以试剂空白为参比,测量吸光度。Hg(Ⅱ)浓度在 0～0.55mg/L 范围内呈线性关系,$\gamma=0.9999$。回归方程为:$A=-0.001+0.812C$(mg/L)。桑德尔灵敏度为 $1.23\times10^{-3}\mu g/cm^2$。用此法测定发样,回收率为 94.8%～101.6%,相对标准偏差为 2.1%,平均值与双硫腙法一致。对于 0.5mg/L Hg(Ⅱ),吸光度相对误差不超过 ±5%时,10mL 显色液中允许以下量(μg)离子共存:K^+, Na^+, NH_4^+, SO_4^{2-}, NO_3^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, F^-(不少于 5000);Mg^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Br^-(1000);La^{3+}, In^{3+}, Ca^{2+}, Th(Ⅳ), Mo(Ⅵ), W(Ⅵ), Te(Ⅳ), Tl(Ⅰ)(200);Sc^{3+}, Pb^{2+}, V(Ⅴ)(100);I^-, Pd(Ⅱ), Cr(Ⅵ)(20);Sn(Ⅱ), Mn^{2+}(50);Co^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Au(Ⅲ)(10);Cu^{2+}, Ag^+, Tl^{3+}(2)。大量的酒石酸根、磺基水杨酸根、乙二胺、三乙醇胺不干扰;Cd^{2+}, Ni^{2+}, As(Ⅲ)、抗坏血酸、EDTA、CyDTA 干扰严重。加入混合掩蔽剂 1.0mL,可允许 Cd^{2+}(50μg), Ni^{2+}(50μg), Ag^+(50μg), Tl^{3+}(50μg), Zn^{2+}(100μg), Cu^{2+}(200μg), Fe^{3+}(1000μg)存在。

流动注射分光光度法测定发样中汞时,试剂流溶液为含 0.15%乳化剂 OP、9.5×10^{-5}mol/L HCSDAA 的乙醇-水溶液,载流溶液为 pH 10.3 的 $Na_2B_4O_7$ - NaOH 缓冲溶液,混合掩蔽剂为 1%NaF-2%磺基水杨酸钠-2%乙二胺-5%$Na_2C_2O_4$ 混合溶液。流动注射仪采用内径 0.7mm 的聚四氟乙烯管(管长 50cm),参数为:载液流速、试剂流速均为 4.5mL/min,采样时间 15s,注射时间 20s,进样频率 100 样次/h,于 522nm 波长处,用 10mm 流通比色池(体积为 18μL),以载流与试剂混合后的吸收为基线,记录吸收峰。方法的线性范围是 0.05～1.0mg/L,检出限为 0.016mg/L,实测结果和前述分光光度法一致,相对标准偏差小于 1.5%。

(二)化学修饰电极阳极溶出伏安法测定人发、尿液中的汞[38]

将发样用丙酮-三遍去离子水-丙酮清洗,烘干,称重,加入消解液(HNO_3+HClO_4),电热板上消解至消解液呈无色透明。移入容量瓶,调整样品使之为 0.05mol/L HNO_3 的溶液供测试用。用 4mm 直径的玻碳电极,2-二茂铁-1,3,9-三噻烷-14-冠醚-5(FcTC)作修饰剂,制成 FcTC-Nafion 薄膜修饰电极,作工作电极,铂丝电极作对电极,饱和甘汞电极作参比电极,采用三电极系统,在 PAR 174A 极谱仪上进行阳极溶出伏安法测定。移取一定量试液于电解池内,通氮除氧,在 -0.50V 电位下,电磁搅拌速度 500r/min,富集 5min。取出电极用水清洗,再浸泡在 0.05mol/L 硫氰酸钾溶液中,-0.50V 电位下电解 30s。然后以 100mV/s 的速度向阳极扫描,扫描电位从 -0.5 至 +0.3V,在 0V 处测定溶出峰电流。每次测定后,电极须在 0.5mol/L 硫氰酸钾溶液中,+0.3V 电位下搅拌电解 120s,即可供下次试用。Hg(Ⅱ)的浓度在 3×10^{-9}至 8×10^{-8}mol/L 范围内呈线性,检出限为 1×10^{-9}mol/L,回收率 94%～103%,相对标准偏差为 3.8%。测定 1×10^{-8}mol/L 的 Hg(Ⅱ),100 倍以下的 Sn^{2+}, Zn^{2+}, In^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+} 和 10 倍的 Cu^{2+}, Pb^{2+} 均不干扰人发中汞的测定。阴离子如 SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, Ac^-, BO_3^{3-} 和柠檬酸均不干扰。

(三)中子活化法测定人发中的汞

丰伟悦等[39]用中子活化法研究产妇及新生儿发中汞含量的相关性。产妇发样取自后脑枕部紧贴头皮处,长 10cm,约 5g;婴儿发样要求取全脑部,约 0.5g。产妇发样自发根部量起,每 1cm 为一份,逐段分析其总汞含量。婴儿发样取其全发测总汞含量。发样用国际原子能机构(IAEA)推荐的方法,即 15mL 丙酮、三遍 20mL 超净水、15mL 丙酮依次清洗,用不锈钢剪刀剪成 2～3mm 长碎段。准确称取碎发 50～100ng,用聚乙烯薄膜、铝箔包装。

在中子通量为(4～5)×10^{13} n/cm^2·s 的反应堆中照射 30min,冷却三天后用平面锗探测器测定样品^{197}Hg 68.8keV,77.3keV 处的峰面积。实际测定的发汞值与原子荧光法、原子吸收法的结果符合良好。发现婴儿发汞与母亲发汞呈显著线性正相关($\gamma=+0.865, P<0.001$),婴儿发汞平均值比母亲发汞高 12%。

(四)同步辐射 X 荧光分析法测定产妇头发中的汞[40]

取某汞矿区一产妇长约 10cm 的头发,用丙酮-三遍去离子水-丙酮清洗。取 5 根头发为一束垂直固定在样品架上,用北京正负电子对撞机 BEPC 提供的 4W1A 束线上的白光作为激发源,能量范围为 3～30keV,出射狭缝为 850μm×200μm。样品架与入射束成 45°,激发出来的 X 射线由 Si(Li)探测器接收,探测器置于电子轨道平面并与入射束成 90°,以减少散射光子产生的本底。为防止人发中含量很高的锌(10^{-4}数量级)产生的很强的 K_β 特征 X 射线对汞的 L_a 特征 X 射线峰测定时的干扰;可在狭缝后加 -0.6mm 厚的铝箔作吸收片。将入射光束对准发样,沿长度方向每隔 5mm 取一谱,用自身比较的方法测定不同生长阶段头发中汞含量的相对变化。因空气中氩气浓度可认为稳定不变,故用同一谱中氩的 K 层 X 射线强度对入射束流强度进行归一处理。本法对发汞的实际探测极限约为 3～×10^{-6}。实际检测发现产妇发汞含量随产期临近而逐渐下降,此变化规律和用中子活化分析测得结果一致。同步辐射 X 荧光分析法(SRXRF)具有高束流强度、高准直性和高极化度等特点,用于人发中微量元素测定只需一根头发。利用 SRXRF 的微探针特性,还能对头发进行微区分析。

三、体液中汞的测定

(一)分光光度法测定尿液中的汞[41,42]

1-(4-安替吡啉基)-3-(2,4-二硝基苯基)-三氮烯(APDNBT)是一种新合成的三氮烯类试剂。在 Tween-80 存在下,pH11.5 的 BR 缓冲溶液中,Hg(Ⅱ)与 APDNBT 形成 1:2 的黄色络合物,可用 445nm 为参比波长,538nm 为测量波长的双波长分光光度法测定尿液中的汞,其表观摩尔吸光系数为 2.1×10^5L/mol·cm。

取尿液 100mL,加浓硝酸 15mL,回流消化 1h 后,水浴上蒸发至 10mL 左右,滴加 2mL 30%的 H_2O_2 进一步消化,并蒸发至盐类析出,赶尽氮的氧化物,以 10mL 水溶解盐类,转移至 25mL 比色管中,加入 pH 为 11.5 的 B-R 缓冲溶液 5mL,0.025%(*m*/*V*)APDNBT 的乙醇溶液 2mL,1%(*V*/*V*)吐温-80 水溶液 2mL,混匀,定容,充分摇动后室温下发色 5min,以 1cm 比色皿对试剂空白在 445nm 参比波长和 538nm 测量波长下测定并求得吸光度差值。Hg(Ⅱ)浓度在 0～15μg/25mL 符合比尔定律。用此法测定尿样中汞,标准加入回收率为 97%～104%,相对标准偏差小于 2.3%,所测结果与冷原子吸收法一致。对于 10μg 汞,以吸光度改变小于±5%视为不干扰,则 V(Ⅴ),Sn(Ⅳ),La^{3+},Bi^{3+},Al^{3+},Fe^{3+},Pb^{2+},Mn^{2+},Cu^{2+},碱土及碱金属离子不干扰;下述离子允许量(μg)为:Cd^{2+}(1),Zn^{2+}(1),Ag^+(5),Co^{2+}(5),Ni^{2+}(5)。对阳离子干扰,可用氟担体-双硫腙反相层析柱分离。阴离子除 S^{2-},CN^- 严重干扰外,其它常见阴离子允许量可达毫克级。

也可改用 pH 7.5 的 B-R 缓冲液,此时表观摩尔吸光系数为 1.12×10^5L/mol·cm,虽灵敏度不如双波长法,但因酸度提高,选择性大大提高。上述方法中仅改动 APDNBT 加入量为 3mL,pH 7.5 的 B-R 缓冲液 5mL,以 1cm 比色皿,试剂空白为参比,458nm 波长测其吸光度。此时线性范围为 0～20μg/25mL,加入回收率为 94.1%～104.4%,相对标准偏差为 3.5%,所得结果与冷原子吸收法一致。对于 10μg 汞,以相对误差±5%为限,共存离子允许量(μg)均有明显增加,如 Cd^{2+}(5),Zn^{2+}(5),Ag^+(10),Co^{2+}(10),Ni^{2+}(10)。共存离子量不大时,可加入硫脲、酒石酸掩蔽消除。

(二)催化动力学分光光度法测定尿液中的汞

4,4′-二羧基二苯酮缩氨基硫脲(DBPT)在氨性介质中与过氧化氢的氧化反应能被 Cu^{2+} 催化,反应速率可由 DBPT 氧化产物在 415nm 时的吸收加以测定,而微量汞的存在将抑制此氧化反应。Marquez 等[43]基于此原理,建立了连续滴加试剂(CAR)催化动力学分光光度法测定人发中痕量汞。

取一定量 Hg(Ⅱ)标液加入到 5.0 或 10mL 尿液中,转移到 100mL 烧杯中,加 2mL 浓硝酸和 10mL 3%(*m*/*V*)的高锰酸钾溶液消化。用 3%(*m*/*V*)的草酸钠溶液除去多余的高锰酸钾。为消除 Mn^{2+} 的干扰,将上述溶液用 NH_4Cl/NH_3 溶液碱化,并加入数滴过氧化氢。过滤除去形成沉淀的锰。滤液加热除去过量的 H_2O_2,转移到连续滴加试剂(CAR)系统的反应器中,加入 6.0mL 0.01%(*m*/*V*)DBPT 甲醇液,10mL 0.144%(*V*/*V*)过氧化氢溶液和 2mL 1.75mol/L pH 为 10.35 的 NH_3/NH_4Cl 缓冲溶液,混匀后用蒸馏水稀释至 80mL。以 0.6mL/min 的速率向此溶液中连续滴加 5.0μg/mL 的 Cu^{2+} 溶液,并以 200r/min 速度搅拌。在 415nm 波长处,用计算机以3.6s/点

的速率采集此抑制反应的动力学数据(吸光度对时间)。以同样过程监测空白(无汞)溶液的催化反应过程。从两条吸光度-时间曲线的初始速率的差值,可计算出抑制反应的速率。按下式计算抑制百分比 P_I:

$$P_I = \frac{(\text{初始速率})_{\text{催化}} - (\text{初始速率})_{\text{抑制}}}{(\text{初始速率})_{\text{催化}}} \times 100\%$$

用汞标准溶液作出 P_I 对汞浓度的标准曲线后,即可用于测定实际样品。此法线性范围为 0.15～0.75μg/mL,检出限为 43.3ng/mL(3σ 空白),相对标准偏差为 1.6%。用此法测定尿样中的汞,可低至 1.2μg/mL,回收率为 92%～98%。对 0.44μg/mL 的汞,以相对误差 ±3% 为限,共存离子不干扰量为:SO_4^{2-}(65mg),Br^-(13mg),Ca^{2+}(700mg),Mg^{2+}(150mg),Cl^-(9.0g),PO_4^{3-}(700mg),Fe^{3+}(2.1mg),K^+(350mg),Zn^{2+}(2.1mg)。

(三)流动注射-原子吸收光谱法测定尿样中的汞

Hanna 等[44]用 FIAS 200 流动注射原子吸收光谱仪,将尿液中各种形式汞均转变为无机汞后,测定了总汞量。FIA-AAS 仪结构如图 8-1 所示,流速已在图中分别标出。GLS 1 和 GLS 2 分别为本系统液相分离中用的第一和第二步气体。R1 长 30cm, R2 长 150cm, R3 长 30cm。样品体积为 500μL。

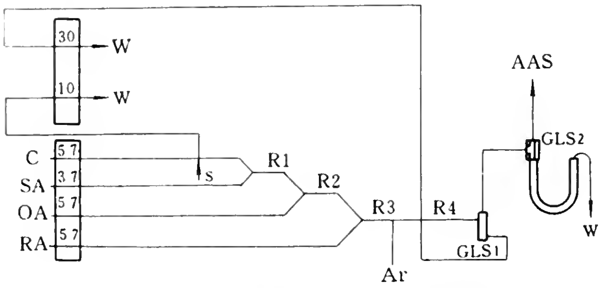


图 8-1 流动注射原子吸收光谱仪示意图

C—载液(水);SA—浓 H_2SO_4;

OA—5%(m/V)过硫酸钾氧化剂;

RA—10%(m/V)氯化锡还原剂的 10% 盐酸溶液

尿样可用下法制备:5mL 尿液加入 100ng/mLHg 作为无机汞、氯化甲基汞或乙酸苯汞的示踪物,置于 125mL 烧杯,加入 0.75g $KMnO_4$ 固体。以 0.5～1.0mL 一滴加入 5mL 浓硫酸,消化后再加入 25% 盐酸胺 1mL,定量转移到 25mL 容量瓶,用二次去离子水稀释到刻度,供分析用。流动注射操作条件经优化为:氩气流速为 100mL/min;溶液总流速为 20.8mL/min,各种溶液流速比例为水载体溶液:36mol/L H_2SO_4:5% $K_2S_2O_8$:10% $SnCl_2$ = 1.54:1.00:1.54:1.54;样品体积为 500μL;各种溶液浓度及其它条件如图 8-1 所示,Perkin-Elmer3100 原子吸收光谱用汞元素空心阴极灯,电流 7mA,分析线用 253.7nm,光谱带通 0.7nm。对尿液中无机汞及各种有机汞型体(氯化甲基汞和乙酸苯汞)的回收率为 97%～107%。检出限用峰高吸收 0.31ng/mL,用峰面积为 0.23ng/mL,相对标准偏差为 1.4%。

(四)冷蒸气原子吸收光谱法测定痢疾菌液中的汞

国内研制的痢疾菌液对提高人体免疫系统功能,防治痢疾有显著的疗效。生产过程中汞元素对提高菌液的产量和质量起着重要作用,王绪明等[45]建立了冷蒸气原子吸收光谱法测定痢疾菌液中的微量汞的方法,为控制痢疾菌液的质量提供了重要依据。

取痢疾菌液样品 5mL,置 20mL 试管中,加消解液(HNO_3:H_2O_2 = 5:1)6mL,在沸水浴中振摇,消解,待样品溶液澄清时,放冷,加水至刻度,摇匀待测。用 VIDEO 22 型原子吸收分光光度计,带 440 型氢化物发生器,用汞元素空心阴极灯,操作条件为:分析线用 253.7nm 波长,狭缝为 320nm,灯电流为 3mA,乙炔/空气比为 3.5/19。汞的测定参数为 1.0mol/L 的盐酸 25mL,试剂导入时间为 6s,氩气流速 5L/min,反应时间 1.0min,灵敏度 0.22ng/g,检出限 0.10ng/g。采用汞标准曲线法,线性范围为 0～0.6μg/25mL,加样平均回收率为 99.67%,变异系数为 2.05%。

(五)伏安法测定尿中的汞[46]

在玻碳电极上三次镀金,得镀金膜电极。再用 MP-1 型微分电位溶出分析仪进行镀金膜微分电位溶出法测定尿汞。取 1mL 尿样,加 5mL 6mol/L HCl,1mL 0.1mol/L $KMnO_4$,电热板上加热 20min,加几滴 30% H_2O_2 除去过量 $KMnO_4$,加热至沸,赶尽残余 H_2O_2,得澄清液,冷却。直接加入 0.5mL 5×10^{-3}mol/L $K_2Cr_2O_7$,定容至 10mL,作为底液(此时 HCl 浓度为 3mol/L)。放入电极,起始电位 -0.2V,终止电位 +0.5V,富集电位 -0.4V,搅拌时间 100s,富集时间 130s,灵敏度 30,测定汞的溶出曲线,Hg 的溶出电位在 +0.27V(vs.SCE),汞浓度在 1～400ng/g 之间与汞峰高呈线性。用标准加入法计算汞的含量。加标回收率从 94%～105%。相对标准偏差在

3.8%～6.5%之间。此法测定实际尿样所得结果和冷原子吸收测定值相比，相对标准偏差在0.05%～0.20%之间。共存无机离子允许量为 Na^+，SO_4^{2-}（4 000μg/g）；K^+（1 000μg/g）；Ca^{2+}（100μg/g）；Mg^{2+}，Ni^{2+}（50μg/g）；Mn^{2+}（5μg/g）；Ti^{4+}（2μg/g）；Sn^{4+}，Pb^{2+}（1μg/g）；Al^{3+}，Zn^{2+}，As^{3+}，Cd^{2+}（0.5μg/g）；Cu^{2+}（0.2μg/g）。

四、脏器和软组织中汞的测定

（一）极谱法测定鱼中汞

在硼砂介质中，钯试剂（R）与 Hg^{2+} 可形成电活性络合物并可用于汞的测定。高志强等[47]在此基础上建立了极谱法测定微量的汞。

取1～2g鱼样消化，用双硫腙-甲苯溶液萃取分离后，放于聚四氟乙烯杯中，加 1×10^{-2}mol/L 的钯试剂溶液1.0mL，用0.05mol/L硼砂溶液（pH=8.5～10.0）稀释至10mL，50℃水浴加热5～10min，冷至室温，在JP-2型示波极谱仪上，三电极系统，M303型静汞滴电极，从－0.30V起扫描至0.7V，于－0.54V处测量导数波高。其电极反应机理为

$$Hg^{2+} + 2R^- \longrightarrow Hg(R)_2$$

$$Hg(R)_2 \rightleftharpoons Hg(R)_{2吸附}$$

$$Hg(R)_{2吸附} + 2e^- + 2H^+ \longrightarrow Hg + 2HR$$

此法的 Hg^{2+} 检出限为 4×10^{-8}mol/L，线性范围为 $7\times10^{-8}\sim1\times10^{-5}$mol/L。鱼样中实测汞含量和原子吸收法结果一致。对 1×10^{-6}mol/L Hg^{2+} 的测定，大量碱金属、碱土金属、卤素离子，1 000倍的 Fe^{3+}，Cr^{3+}，Ti^{3+}，WO_4^-，SO_3^{2-}，SO_4^{2-}，NO_3^-，NO_2^-，Al^{3+}；500倍的 Ir^{4+}，Ce^{4+}，Sn^{4+}，Y^{3+}，ZrO_4^{2-}，SCN^-；1 000倍的 Ru^{3+}，Cd^{2+}，酒石酸根，柠檬酸根；50倍的 Fe^{2+}，Cu^{2+}，Mn^{2+}，Zn^{2+}；25倍的 Co^{2+}，Ni^{2+}，Au^{3+}；5倍的 Ag^+ 等不干扰。而 S^{2-}，Pb^{2+}，Te^+，Bi^{3+}，$S_2O_3^{2-}$ 等在等量时干扰严重，加入EDTA可提高方法的选择性。

（二）光敏分离薄膜激光热透镜光谱法测定鱼肝中的汞[48]

具有巯基结构的双硫腙与汞形成的配合物在四氯化碳溶剂中具有可逆光敏特性。在辐射能量用作下，具有光敏特性的汞-双硫腙配合物从基态转变为激活态。常温下，其基态配合物最大吸收波长为485nm，激活态最大吸收波长红移到605nm，半衰期为120s。激光热透镜分析是一种高灵敏度光热光谱分析技术，采用连续光源加热形成热透镜，达到稳态的时间一般为毫秒级。汞-双硫腙配合物最大吸收波长485nm处，Ag^+，Bi^{3+}，Pb^{2+} 等离子的配合物也有吸收，严重干扰汞的测定。用激光激发汞-双硫腙配合物，在605nm处，通过薄膜热透镜技术分析激活态的汞-双硫腙，就可将上述干扰离子有效地得以“分离”。

称取10.000 0g新鲜鱼肝样品，捣碎于500mL三角瓶内，加15mL硝酸，浸泡过夜。置于电热板上缓慢低温消化，待大部分有机质分解后，加10mL HNO_3-$HClO_4$ 混合酸，继续消化至产生浓白烟，残留1～2mL消化液冷却后，用蒸馏水定容于50mL容量瓶中。移取一定量溶液于盛有10mL 0.5mol/L硫酸的25mL梨形分液漏斗中，加入0.004%双硫腙四氯化碳溶液1mL，萃取1min，弃去水相。再加1∶1 000氨水10mL洗涤三次。用微量注射器移取此汞-双硫腙溶液5μL于四氯化碳气氛中的薄膜玻璃载板点样孔中，制备成一直径为2mm的汞-双硫腙薄膜。将制备好的光敏薄膜玻璃载板插入四氯化碳溶剂池内，让波长为605nm的He-Ne激光束通过薄膜，测定并记录产生的激光热透镜信号强度。此法测定汞的线性范围为50～400ng/2mm薄膜，相关系数为0.997 1，相对标准偏差为8.7%，检出限为 1×10^{-8}g。测定100ng汞，100倍的 Sn^{2+}，Pb^{2+}，Fe^{2+}，Zn^{2+}，Bi^{3+}；10倍的 Co^{2+}，Ni^{2+}；5倍的 Cu^{2+}，Ag^+ 等不干扰。

（三）微波感应等离子体原子发射光谱法测定角鲛组织中的无机汞、有机汞

无论在环境或生物化学中，无机汞和有机汞所起的生理作用不尽相同，故不但要测总汞，而且要求测定无机汞和有机汞的量。Fukushi等[49]在冷蒸气发生器中先将样品中的无机汞在酸性介质中用亚锡离子还原，用于测定无机汞用，然后另一份样品用亚锡离子和铜离子在碱性介质中还原，用于测定总汞（包括无机汞和有机汞）。还原后得的汞蒸气用氦气带至微波感应等离子体（MIP）焰中，用原子发射光谱（AES）进行汞量的测定。

取1g生物标准参考物质角鲛肌肉组织（DORM-1）放入100mL容量瓶中，加入40mL 25% KCl/甲醇溶液，振摇，并在超声浴中浸1h，然后用甲醇稀释到刻度。取100μL上述溶液置反应器中，加入1mL浓硫酸，2mL 20%（V/V）$SnCl_2$，2mol/L HCl溶液和20mL重蒸水。用氦气以500mL/min流速，通过溶液5min，将汞蒸气带入混汞

收集器。待等离子体发射信号稳定 1min 后，将消解液吸入等离子体进行测定，MIP 操作参数为电流 4.5A，时间 25s。此时测得无机汞的含量。另取一份上述样品溶液，加入 2mL 10mol/L NaOH 溶液，0.4mL 硫酸铜溶液（浓度为 1 000mg/L）、0.2mL 20% $SnCl_2$ 溶液和 20mL 重蒸水，按上述方法测定，此时所得量为总汞量。有机汞的量可从总汞量减去无机汞量得到。此法测定无机汞的检出限为 11pg，有机汞的检出限为 10pg。无机汞的回收率为 95%～105%；有机汞（甲基氯化汞或和乙基氯化汞）的回收率为 96.9%～105%。实测标准物质 DORM-1 的结果为：总汞为(0.84±0.02)μg/g（标示值 0.80±0.07）；有机汞为(0.71±0.03)μg/g（标示值 0.74±0.06）。

五、钙化组织中汞的测定

原子荧光法测定指甲中微量汞[50]如下。

将指甲刮去污垢，用 2% 洗涤剂洗涤 2～3 遍，再用自来水、蒸馏水冲洗，40℃ 烘干备用。取 0.2～0.5g 指甲样，加 8mL HNO_3 放置过夜，次日加 2mL $HClO_4$，低温蒸至 2mL，冷后移至 20mL 比色管中，用 10% HNO_3-$HClO_4$（4:1）稀释至刻度。取 2mL 于 WY-1 型无色散原子荧光仪反应器中，测定样品荧光强度。仪器操作条件如下：微波功率选用 12W 和 WB-2 型无极灯微波电源；石英管炉温度选用 350～400℃ 无火焰状态，既能降低记忆效应，又消除火焰噪声，提高了信噪比；硼氢化钾浓度为 0.5% 水溶液（含 0.2% 氢氧化钾），流速 1.5mL/s，反应时间为 5s；载气氩气流速为 1.2L/min；汞无极灯的负高压为 400～480V。此法测定汞的线性范围为 0.001～0.1μg/ 2mL，测定指甲、头发及尿液中的汞的回收率为 95.4%～106.7%，相对标准偏差为 2.8%～3.9%，检出限为指甲 0.002 0μg/g，头发 0.002 5μg/g，尿 0.002 3μg/mL，测定结果和冷原子吸收法一致。

第五节 痕量铅的测定

一、引言

铅具有 $6s^26p^2$ 的电子构型，相应的氧化态为 +2 和 +4，以 +2 价最常见，主要呈离子型。铅在地壳中含量 0.001 6%。铅的冶炼、蓄电池工业和汽车废气等使环境受到了广泛的铅污染。联合国环境保护规划/世界卫生组织（UNEP/WHO）对人群铅接触调查结果表明，血铅平均值变化范围为 60～225μg/L。一般发铅量为 2～30μg/g 范围，多数为 5μg/g 左右。据报道，某些国家儿童铅中毒的事件日益增加。血铅、发铅测定是监测、评价环境铅污染对人体影响的主要指标。在原有分光光度法基础上，新的显色剂不断出现并被用于发铅测定。伏安法、ICP-AES 广泛用于同时测定多种元素如 Pb、Cd 等。同位素稀释质谱法（IDMS）也用于测定人尿中铅、铜、镍。一种特殊设计的毛细管流动进样系统（CFI）结合阳极溶出法可测定眼泪中痕量铅、镉、铜。样品体积仅为 20μL，进样体积可小至 1.4μL。整合高效液相色谱法可同时分离、分析血清中铅、镍、钴、铜，简便易行。特别是 HPLC 和 ICP/MS 联用可分离、鉴定血中蛋白结合的不同分子量的铅及其同位素比，将对铅的生物形态研究提供有力的支持。

二、人发中铅的测定

（一）分光光度法测定人发中的铅

取枕部离发根 2～3cm 长的头发[51]，放入 60℃ 的 1% 白猫洗洁精中浸泡半小时，不断搅拌，用水洗 10 次，于 120℃ 下烘 90min，取出后备用。取发样 1.000 0g 于烧杯中，加入硝酸 25mL 消化，从低温到高温，待发样全部溶解后，取下冷却，加入 $HClO_4$，加热至无色稠状，取下稍冷，加少量水溶解，用 NaOH（2mol/L）调至近中性，用水移入 25mL 量瓶，加入 2% 邻二氮菲溶液 2mL、2% NH_4SCN 5mL、0.1mol/L NaOH 0.5mL 及 0.1% 双硫腙-2% 吐温显色剂 2.5mL，以水定容，摇匀。用 1cm 吸收池，于波长 480nm 处，以试剂空白为参比测量吸光度。以吐温 20 作增溶剂，在 pH8.5 时，双硫腙水相直接光度法测铅的线性范围为 0～10μg/ 25mL，摩尔吸光系数 ε 值达 1.3×10^5L/mol·cm。测人发中铅量为 1.40～1.65μg/g，回收率为 99%～102%。上述条件下，下列离子（μg）：Zn^{2+}（20）；Cu^{2+}，Fe^{3+}（10）；Co^{2+}，Ni^{2+}，Hg^{2+}（5）；Cd^{2+}，Ag^+，Bi^{3+}（4）不干扰铅的测定。

发样于 25mL 量瓶中[52]，依次加入无水乙醇 1.0mL，β-CD 0.01mol/L，1.5×10^{-4}mol/L 四-(4-溴-4-磺酸基)卟啉（P-Br-$TPPS_4$）3.0mL，0.025mol/L NaOH 0.5mL，pH 7.8 左右，以水定容，摇匀，放置 20～30min，以试剂空白为参比，于 468nm 处测吸光度，铅量在 0～11μg/25mL 呈线性，摩尔吸光系数 $\varepsilon=1.4\times10^5$，测人发中铅量加标回收率为 97%。当 Pb^{2+} 为 5.00μg/25mL（相对误差≤±5%）时，共存离子的允许量为 200 倍的 K^+，Na^+，NH_4^+，

Cl^-, Br^-, PO_4^{3-}, F^-, Cr^{3+}, Al^{3+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}；20 倍的 Cd^{2+}, Mn^{2+}；5 倍的 Hg^{2+}, Ag^+, Ce^{4+}, Se^{4+}；2 倍的 Zn^{2+}, Co^{2+}, Ga^{3+}, SCN^-, Cu^{2+}。

在氨水介质中，Pb^{2+}阻抑过氧化氢氧化偶氮胂Ⅰ褪色的作用，可用于建立测定人发中 Pb^{2+} 的褪色动力学光度法。取铅中毒患者枕部头发，按文献[53]方法消化，双硫腙萃取，HNO_3 反萃取制成试样。在两支 25mL 刻度比色管中，分别加入 0.01mol/L 偶氮胂Ⅰ(HnR)水溶液 0.3mL, 0.6mL 1.0mol/L $NH_3 \cdot H_2O$。在其中一支管内加入试样 5mL。再在两支管内各加入 0.7mL 3% H_2O_2，以水定容至 25mL，摇匀，同时放入 75±0.5℃ 恒温水浴内反应 9.5min，迅速取出，在流动冷水中冷却 3min，在 2cm 吸收池内，以水作参比，于 520nm 波长处用 721 分光光度计测量非阻抑和阻抑反应的吸光度 A_0 和 A_t，计算 $\lg(A_t/A_0)$。铅浓度在 0～1.0μg/25mL 范围内与阻抑反应速度 $-\lg(A_t/A_0)$ 呈线性关系，检出限为 4.4×10^{-11}g/mL。用此法测定发样，回收率为 98.2%～99.1%，相对标准偏差为 0.85%～3.08%。测定 1μg/25mL Pb^{2+}（相对误差 5%）时，100 倍的 Na^+, K^+, NO_3^-, NH_4^+, Cl^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, Ag^+, Mn^{2+}；50 倍的 I^-, S^{2-}, Co^{2+}；10 倍的 Mo(Ⅵ), As^{3+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Hg^{2+}, Sb^{3+}, Ni^{2+}；5 倍的 Cu^{2+}, Be^{2+} 等离子存在不干扰测定。

(二)原子荧光法测定人发中的铅[54]

取发样 2g 左右，按以上方法用 HNO_3, $HClO_4$ 消化后，用水将残渣移入 25mL 容量瓶中，加入 5mL 30% $K_3Fe(CN)_6$ 溶液，1.25mL 2mol/L HCl，以水定容，摇匀，立即进行测定。取发样待测液 2mL 于氢化物发生器中，用 XDY-Ⅱ型双道原子荧光光谱仪，按下列仪器工作条件测定荧光强度：原子化温度 750℃，负高压 330V，灯电流 60mA，载气流速 600mL/min，屏蔽气流速 1 000mL/min；原子化高度 8mm，加液时间 8s，延迟时间 2s，读数时间 10s。铅浓度在 0～0.30μg/mL 范围内呈线性关系，检出限为 1.5ng/L，发样加标回收率在 95%～98%，相对标准偏差为 4.66%。共存元素浓度(μg/mL)在下列数值时不干扰测定：K3000, Na3000, Ca3000, Mg400, P400, Zn400, Fe400, Cu60, Mn60, Al60, Ni10, Co8, Cd8, Cr8, Mo8, V8, B8。

(三)伏安法同时测定人发中的铜、铅、镉[55]

发样用 HNO_3、$HClO_4$(5∶1)进行高压湿法消化后，转移至 25mL 量瓶中，移适量试液加入含 20.00mL 底液（含 20% 乙二胺 3.00mL, 25% 三乙醇胺 1.75mL, 4.8×10^{-2}mol/L Hg^{2+} 0.35mL）的烧杯中，用三电极体系（AD-2 型 Ag/AgCl 参比电极，玻碳工作电极，铂对电极），SDP-1 型半微分极谱仪进行半微分阳极溶出伏安法测定。通氮除氧，开动搅拌，于 −1.24V 电解 2min，停氮及搅拌，静止 30s，从 −1.24V 扫描到 −0.35V，于 −0.66V, −0.76V, −0.94V处记录铜、铅、镉的峰电流 i_p-E 曲线。峰电流与 Cu, Pb, Cd 在 5～75ng/mL 范围内呈线性关系，发样加标回收率在 100%～106% 之间。在 20mL 电解底液中含 Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{3+} 分别为 500, 100, 100ng 时，10μg 的 Fe^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}；200ng 的 Bi^{3+}, Mn^{2+}；1μg 的 Al^{3+} 对测定无干扰。

(四)发射光谱法测人发的铅[56]

将人发洗净后，取 100mg 于 25mL 瓷坩埚中，放入马福炉内，从低温开始加热至 600℃，灰化。称取 5mg 缓冲剂(92g 光谱纯碳粉加 8g $BaCl_2$)，加入坩埚混匀，全部装入电极备用。另取系列标准物各 5mg，装入电极，与样品电极一起在红外灯下烘烤 30min。用 WP_1 一米平面光栅摄谱仪，光栅刻线 1 200 条/mm，中心波长 300nm，狭缝宽度 8nm；交流电弧电压 220V，电流 14A。一次曝光 30s。上电极为圆台形石墨电极，直径 2mm；下电极为细颈杯形石墨电极，孔径 2mm，孔深 2.5mm，壁厚 0.5mm，颈粗 2.0mm。9W 型测微光度计，测量狭缝高度 14mm，宽 200μm。Pb 分析线 283.3nm。按上述条件摄谱、测光，绘制标准曲线，查出发样中元素含量。用人发标样(GBW 09101)实测 Pb 为 7.0μg/g，标示量 7.2μg/g，相对误差为 −2.8%。测人发的相对标准偏差为 7.5%。此法可同时测 Ca, Zn, Mg, Fe, Cu, Al, Ni, Cr, Mn, Ag。

(五)电感耦合等离子体原子发射光谱法测定人发中的铅[57～59]

取洗涤干燥后的发样 1g 左右，用 HNO_3、$HClO_4$ 消化后转移至 50mL 容量瓶中定容，倒入聚乙烯瓶中密封贮存。ICP-AES 工作条件如下：蠕动泵进样 2mL/min，炬管高度 12mm，正向功率 1.2kW，反向功率＜5W，冷却气流量 14L/min，雾化气流量 0.5L/min，混合气流量 0.8L/min。测人发中 Pb 的回收率从 89.1%～94.2%。此法可同时测定 Mn, Cu, Zn, Fe, Al, Cr, Ni, Mo, Mg。

Uchida 等[59]采用带超声喷雾器的 ICP-AES 测定人发、肌肉组织中的 Cd, Pb, Ni, Co, Cu。ICP-AES 工作条件为：发射功率 1.2kW，氩气流速 16—0.6—0.8L/min，样品提升速度 2.5mL/min。V-5000 超声喷雾器频率

1.4MHz，电流 4A，加热温度 140℃，冷却温度 5℃。Pb^{2+} 的分析波长为 220.351nm，Cd^{2+} 为 214.438nm。

三、体液中铅的测定

(一)原子吸收光谱法测定唾液[60]、尿液[61]、精液[62]中的铅

唾液代替血液作为监测机体铅负荷的指标，更易为儿童所接受。但唾液的基体复杂，对铅的测定干扰严重。采用基体改进剂消除干扰的方法可用于唾液铅的测定。受检者彻底漱口三次。第一次用 1.5% 柠檬酸溶液，后两次用去离子水。擦干嘴角后，让唾液自张口的嘴角流入塑料管内，加盖后置 -10℃ 冰箱保存，解冻后，取 0.1mL 于带盖 1mL 试管中，加入 0.2mL 硝酸(1+3)混匀于 80℃ 水浴消化 15min，取出后加基体改进剂 0.2mL 1% 的磷酸二氢铵，混匀。用日立 180-80 型偏振塞曼原子吸收光谱仪，操作条件为铅空心阴极灯，灯电流 7.5mA，波长(283.3±0.5)nm，带通 1.3nm。石墨炉原子化程序：干燥 80～120℃/30s，灰化 900℃/30s，原子化 2 000℃/30s，清理 2 500℃/3s。此法已成功用于学龄儿童(8～13 岁)唾液铅测定，含量范围在 2.75～4.77μg/dL。

将内径 3mm、长 35mm，装有 60～100 目多孔玻璃固定化的 8-羟基喹啉离子交换柱(柱前装一微孔滤膜)和 FIA-T/通用流动注射仪及日立 180-80 型塞曼原子吸收分光光度计组成一个在线预浓集系统，把过滤、采样、离子交换、洗脱、测量等过程联在一起，在测定速度为 30 样/h 的情况下，把火焰原子吸收法测定铅的灵敏度提高了两个数量级。用此法对尿样可不经消化处理，直接进样测定，回收率为 96.6%～100.5%，相对标准偏差为 2.69%。整个 FIA-AAS 系统工作参数为：预浓集时间 2min，0.5mol/L，pH 为 11 的醋酸铵缓冲液流速为 0.4mL/min，样品流速 6mL/min，洗脱液流速 4mL/min；铅空心阴极灯，灯电流 7.5mA，波长 283.3nm，空气流量 9.4L/min，乙炔流量 2.3L/min。依峰高绘工作曲线。新鲜尿样直接进样测定其含 Pb 浓度，本法灵敏度为 2μg/L/1% 吸收，检出限 2μg/L。测定结果和双硫腙法比较无显著性差异。

节制房事 4 天之后，用手淫方式取得 242 名志愿受试者的精液，待精液液化约 15min 后，用离心机(3 000r/min)离心 10min，将精子从清液中分离。将 300μL 上层清液转移到试管中，在 -20℃ 下冷冻待用。取 100μL 待测精液，加入 700μL 1mol/L HNO_3，再加入 50μL 0.02mol/L HNO_3(脱蛋白质)。加盖、振摇、静置 30min，再用 14 000r/min 离心 15min，取 100μL 上清液，加入 50μL 含标准 Pb 和 Cd 的工作标准溶液。另取 100μL 不含 Pb，Cd 的去离子水，加入同样 50μL Pb，Cd 标准工作溶液，分别用电热原子吸收光谱(EAAS)测定。PE 塞曼 5100 原子吸收光谱仪的工作条件如表 8-5-1 及表 8-5-2 所示。

表 8-5-1　PE 5100 仪的操作参数

元素	灯电流(mA)	波长(nm)	带通(nm)	进样体积(μL)
铅	8	283.3	0.7	20
镉	4	228.3	0.7	20

表 8-5-2　HGA-600 石墨平台炉温程序

元素	步骤	温度(℃)	升起时间(s)	恒温时间(s)	氩气流速(mL/min)	元素	步骤	温度(℃)	升起时间(s)	恒温时间(s)	氩气流速(mL/min)
铅	干燥	160	1	45	300	镉	干燥	160	1	45	300
	热解	600	10	20	300		热解	400	10	25	300
	降温	20	1	20	300		降温	20	1	20	300
	原子化	1 600	0	5	0		原子化	1 400	0	5	0
	清除	2 500	1	3	300		清除	2 500	1	3	300
	冷却	20	1	4	300		冷却	20	1	4	300

本法测定精液中铅和镉的检出限(3σ)为 1.4μg/L 和 0.05μg/L，相对标准偏差为≤1%(Pb)和≤1.5%(Cd)，平均回收率为 100.6±3.6% 和 98.8±4.2%。精液中 Pb

表 8-5-3　各类人员精液的 Pb，Cd 值

项目	Pb(μg/L) 平均值	Pb(μg/L) 范围	项目	Cd(μg/L) 平均值	Cd(μg/L) 范围
接触 Pb 者 86 人	15.3	6.5～48.3	吸烟者 79 人	0.86	0.29～3.56
未接触 Pb 者 35 人	8.6	4.2～16.6	不吸烟者 42 人	0.54	0.17～1.67

和 Cd 的校准质量为 11.6pg 和 0.41pg，正常值（中位值和范围）分别为 8.6（4.2～16.6）μg/L 和 0.54（0.17～1.67）μg/L。对接触 Pb，Cd 人员和吸烟者等人员精液的平均值和范围见表 8-5-3。

结果表明，接触 Pb 和不接触 Pb 者其精液中含 Pb 量有显著差异。

（二）伏安法测定尿液[63]、血清[64]、眼泪[65]中的铅

取尿样 2mL，加水至 10mL，加 20%HCl 液 2 滴后移到 20mL 小烧杯中，采用三电极系统（悬汞电极、饱和甘汞电极、铂电极），HY-1 型多功能极谱仪阳极溶出伏安法（变时溶出示差法）进行测定。起始电压 -1.20V，终止电压 -0.05V，长富集时间 60s，短富集时间 5s，扫描速度 200mV/s，静止时间 15s，清洗时间 30s。长、短富集时间得到的导数谱图经计算机差减后，作为一次测定结果。不更换汞滴，测定峰高值，然后加入与尿铅含量相近的 Pb 标液，再测峰高，按下式计算铅含量：

$$尿铅含量=\frac{样品峰高-空白峰高}{加标后峰高-样品峰高}\times\frac{加标量(\mu g)}{样品体积(mL)}$$

本法检出限为 5μg/L，加标回收率为 96%～106%，相对标准偏差为 5.6%。测定冻干尿标样，测定结果与标准参比值相对偏差均<4.6%。

也可用铅-溴邻苯三酚红（BPR）体系线性扫描吸附溶出伏安法测定血清中的铅。取 1.0mL 血清样品，用浓 H_2SO_4 和 $HClO_4$（3∶4）2.0mL，40μL5%Na_2MoO_4 加热至血清褪去，赶尽 $HClO_4$，近干时取下冷却，加入少许水用 $NH_3\cdot H_2O$ 调至中性后移至 10mL 容量瓶中，加入 0.4mL 2mol/L NH_4Ac，0.15mL 1mol/L $NH_3\cdot H_2O$，0.3mL 1∶10 吡啶，0.6mL 1.0×10^{-3}mol/L BPR（pH=8.75），定容后倒入电解池中，用 M303A 静态滴汞电极和 BAS-100A 电分析仪，在 -0.1V（vs.Ag/AgCl）处富集 350s，静止 50s 后，以 400mV/s 速度扫描 -0.9V，记录伏安曲线。Pb(Ⅱ)-BPR 络合物吸收波的峰电位为 -0.72V（vs.Ag/AgCl），Pb 浓度在 7.0×10^{-8}～1.0×10^{-6}mol/L 之间与峰电流呈线性关系，检出限为 3.0×10^{-8}mol/L，5 次测定相对标准偏差为 8.1%，加标回收率为 94.8%～99.7%，实测血清结果与石墨炉原子吸收法测定值相符。5000 倍的 Na^+，K^+，NO_3^-，SO_4^{2-}，MoO_4^{2-}；1000 倍的 Ba^{2+}；500 倍的 Ca^{2+}；50 倍的 Fe^{3+}；30 倍的 Al^{3+}；20 倍的 Mg^{2+}；10 倍的 Ni^{2+}，Cu^{2+}，Zn^{2+}；5 倍的 Co^{2+}，Mn^{2+}，Fe^{2+} 均无干扰。

Matysik 等[65]用一种特殊设计的毛细管流动进样系统（CFI）结合阳极溶出伏安法（ASV）测定了眼泪中 Pb、Cd、Cu。CFI 的结构见图 8-2。

图 8-2 中，电解池（b）由内径为 10mm 的玻管，二端由聚四氟乙烯塞子组成。微盘电极装在池的正中。用铂丝做成圈状的第二个电极，镀银后作为准参比电极。毛细管（A）应尽可能接近微电极（E），以减少死体积。通过调节样品管（I）和电解液（G）的液面差和时间可控制进样量。阳极溶出伏安法的条件为：二电极系统：25μm 直径铂微盘电极，60μm 直径的准参比电极；0.01mol/L HCl 作内池电解液和载液，富集电位 -1V，扫描速率为 10mV/s，脉冲振幅 40mV。铅和镉的溶出峰电位为 -0.43V 和 -0.6V。当用 CFI 流速为 0.69μL/min、进样体积为 1.4μL 时，Pb^{2+}，Cd^{2+}，Cu^{2+} 的灵敏度分别为 2.2，3.3 和 2.6（pA/μg）；检出限分别为 6，3，3（μg/L）。对 1.2μL 样品中含 20μg/L 的 Pb^{2+} 的相对标准偏差为 3.2%。CFI-ASV 已成功用于测定 2～7 岁儿童的泪样，其体积在 20～60μL 之间，说明此法对微量体液测定极为有效。

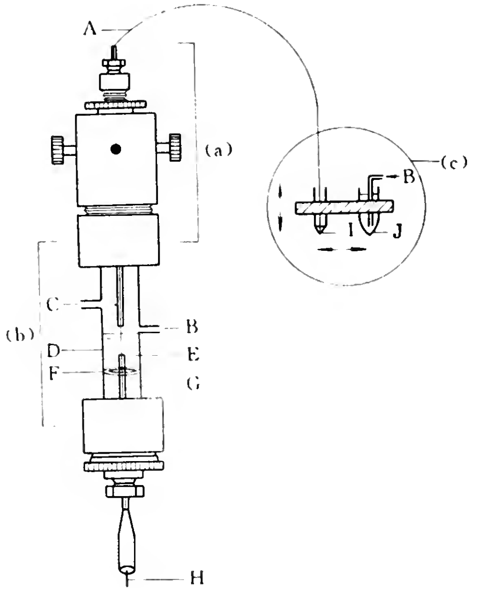


图 8-2 毛细管流动池装置

(a) x-y-z 三向控制器；(b) 电化学池；(c) 样品进样室
A—熔融石英毛细管（内径 100μm）；B—惰性气体进口；C—惰性气体出口；D—准参比/对电极外部导线；E—微盘电极；F—准参比/对电极；G—内池电解液；H—外部微电极导线；I—样品管；J—载液贮瓶

（三）高效液相色谱法测定血清中的铅、镍、钴、铜[66]

精密吸取 0.5～1.0mL 于三角瓶中，加 2.5mL HNO_3、0.5mL $HClO_4$，电热板上加热消化完全，继续加热至蒸干后并全部灰化。用 1∶10HCl 重新溶解后转入

10mL 离心管中，加入 1mol/L 柠檬酸铵液 1mL，0.1% 甲基红指示剂 1 滴，用浓氨水调至紫色(pH 9.0)，加 1% 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDC)100μL，精密加入氯仿 100μL，振荡片刻，静置分层，准确吸取氯仿液 10μL，在下述色谱条件下进样。色谱柱为长 150×4.6mm 内径，内填 9～11μmYWG-C18ODS 固定相。检测波长为 254nm，流动相为甲醇∶水∶氯仿∶APDC(固体) = 70∶30∶0.8∶7.5×10^{-4}(mL/mL/mL/g)，流速 1.5mL/min，出峰次序为 Pb，Ni，Co，Cu，保留时间分别为 4′10″，5′，6′和 7′24″，检出限为 3.1×10^{-3}，3.5×10^{-3}，5.7×10^{-3}，9.6×10^{-3}(μg/mL)。Pb 在浓度为 0.062 5～2μg/mL 范围内与色谱峰高成线性关系，加标回收率为 92.9%～98.9%。Ca^{2+}，Mg^{2+}，Al^{3+}，Ba^{2+} 因不与 APD 生成稳定螯合物萃取，故不干扰。Fe^{3+} 干扰已用柠檬酸铵掩蔽。本法也可测汞，但因汞在湿法消化过程中逸失，其回收率仅 20%～30% 之间，无法准确定量。

(四)流动注射分析-电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定尿液中的铅、镉、钴、铜

Caroli 等[67]用流动注射分析结合电感耦合等离子体-原子发射光谱法(FIA-ICP-AES)测定了尿中的 Pb，Nd，Co，Cu。亚氨基二乙酸/乙基纤维素(IDAEC)是一种可用作进行痕量元素预浓集的螯合剂。FIA 可用此螯合剂进行在线预浓集后直接进样到 ICP-AES 中进行测定。

整个系统操作条件如表 8-5-4 所示。

表 8-5-4　FIA-ICP-AES 系统操作条件

系统	参　数	数　值
FIA	柱	50mm×2mm(内径)；体积为 0.16mL
	缓冲液	IDAEC，2mol/L NH_4Ac，pH 5.5
	洗脱液	2mol/L HNO_3
	载液	重蒸水
	流速(mL/min)	样品 2.5，缓冲液 1.0，载液 2.5
	滞留时间(s)	3.84
	环体积(μL)	100
	进样体积(mL)	7.5
	样品通过时间(h^{-1})	10～12
ICP-AES	JY 38VHR	
	功率(kW)	2.2，频率 56MHz
	氩气流速(L/min)	冷却气 16；辅助气 0.4；雾化气 0.4
	分析线(nm)	Pb∶220.353；Cd∶214.43；Co 238.89；Cu 324.75

用此法测定尿样中 Pb 和 Cd 的检出限为 0.6 和 0.025μg/L，精密度为 3.0% 和 0.8%。标样回收率为 Pb：93%～100%；Cd：94～97%。此法比 FIA-AAS 的检测限降低了一个数量级。

(五)同位素稀释质谱法测定人尿中铅、铜、镍[68]

同位素稀释质谱(IDMS)具有灵敏度高、精确度好、无放射性危害、无需进行严格的定量分离等优点，被认为是测量微量或痕量元素的最佳方法。选择天然丰度的 $Pb(NO_3)_2$，$Cu(NO_3)_2$，$Ni(NO_3)_2$ 标液作基准稀释剂，用 IDMS 法标定浓缩同位素(^{65}Cu，^{62}Ni，^{207}Pb)溶液的浓度，再用上述溶液作稀释剂测定待测样品中 Pb，Cu，Ni 的含量，用下式计算

$$X_k = \frac{T_{ik} - M_{ik}}{M_{ik} - S_{ik}} \cdot \frac{\Sigma S_{ik} \cdot M_i}{\Sigma T_{ik} \cdot M_i} \cdot Y$$

式中，X_k 为尿中待测元素 Pb 或(Cu，Ni)的量(g)；S_{ik}、T_{ik}、M_{ik} 分别代表待测样品、稀释剂和混合样品中同位素 i 与同位素 k 的丰度比；M_i 为同位素 i 的原子量；Y 是加入稀释剂的量(g)。将冻干人尿样品用亚沸蒸馏水定量溶解，摇匀后取样。用内径为 4mm、长 100mm、内装 SL-451(A)型树脂的石英玻璃离子交换柱分离除去尿样中碱金

属和碱土金属。用 0.2mol/L HNO_3 解吸，加入 0.5～1.0mL H_2O_2，在红外灯下加热蒸干，冷却后用沸水将残渣转移到石英烧杯中，蒸干供质谱分析用。减量法称重，精确配制混合样。涂样前，将铼带（8×0.7×0.04mm）在 10^{-9}～10^{-8}Pa 真空烘烤系统中，电流 6A，烘烤 30min。将硅胶滴在铼带上，再滴上用磷酸溶解的蒸干样品。涂样后电加热烘烤，烤干后提高电流红化，样品即牢固附着在铼带上。用 Finnigan MAT 261 热表面电离离子源质谱计作同位素丰度测量；单带电离装置作 Pb，Cu，Ni 同位素丰度比的测定；离子源高压为 10kV；对具有多个同位素的元素；用可调的多接收器同时收集相应不同质量数的离子束。当离子源真空度升高到 10^{-10}Pa 时，加热铼带约 30min，以 Na^+，K^+ 的离子束为先导，当出现待测元素的离子时，分别以每个元素的最大丰度的同位素峰为引导信号，调节离子源的电参数，使离子束达到最大值，约在 10^{-12}～10^{-11}A 下测量。铼带停止加热后，立即开始获取数据。用 IDMS 测量整个制样，质谱质量全过程的空白本底值为：Pb 0.021μg，Cu 0.066μg，Ni 0.011μg。分析冻干人尿样品中 Pb，Cu，Ni 的量为：Pb$(0.100\pm0.004)\times10^{-6}$，Cu$(0.442\pm0.012)\times10^{-6}$，Ni$(0.309\pm0.004)\times10^{-6}$。其相对不确定度均在 2.9% 以下。

(六)同位素稀释电感耦合等离子体质谱法测定全血中的铅和镉[69]

全血中有约 45% 的红细胞存在于盐和蛋白混合体中，需加以特别处理。冻干全血标准样品用 $(NH_4)_2H_2EDTA$-$NH_4H_2PO_4$ 溶液（内含 0.1% Triton X-100），按 1:10 稀释后，用 PE 和 Sciex ELAN5000ICP-MS 仪进行测定。仪器的工作参数为：入射功率 1.1kW，等离子体氩气流速 15L/min，雾化器流速 0.94L/min，辅助气流速 0.85L/min，样品提升速度 0.8mL/min，积分时间 1s，滞留时间 20ms。对于同位素稀释方法，向稀释血样中加入两种标准同位素示踪物；^{206}Pb(92.149 7%)和 ^{111}Cd(96.31%)。选用参比同位素 ^{208}Pb 和 ^{114}Cd 供定量用。全血样品中加入 500ng Pb 和 18.2ng Cd 作同位素示踪。ID-ICP-MS 测定速度可达 10 个样品/h。用牛血样品测定 Pb 的相对标准偏差<2%，检出限（3σ）为 Pb 0.0046μg/L，Cd 0.11μg/L。

四、脏器和软组织中铅的测定

(一)固体样品原子吸收光谱法测定牛肝、牛肉、马肝组织中的铅[70~72]

固体样品原子吸收光谱法包括固体样品石墨炉原子光谱法（SS-GFAAS）和固体样品塞曼原子光谱法（SS-ZAAS），用此法可不经样品消化，直接对固态生物组织样品进行分区测定。Lucker 等[71]用 SS-GFAAS 测定了标准参考物质牛肝中的 Pb 和 Cd，他们所用 SM1 原子吸收光谱的操作参数如表 8-5-5、表 8-5-6 所示。

表 8-5-5 SS-GFAAS 测定 Pb 和 Cd 的仪器参数

	铅	镉		铅	镉
波长(nm)	283.3	228.8	氩气(L/min)	0.2～0.5	0.2～0.5
带通(nm)	0.25	0.25	基体改进剂	0.5% $NH_4H_2PO_4$ 于 0.1mol/L HNO_3 中(10μL)	

表 8-5-6 SS-GFAAS 测定 Pb 和 Cd 的控制参数

状态	平台温度(℃)	时间(s)		平台温度(℃)	时间(s)	
		最小	最大		最小	最大
干燥	200	24	24	100	15	24
灰化	400	15	150	200	15	150
原子化	2 250	7	20	2 200	7	20
清除	>3 000	1	5	>3 000	1	5
冷却	20	15	15	20	15	15

随后将上述条件略作改动后，用 SS-ZAAS 测定了牛肉组织中因钙化引起的囊肿中的铅含量。直接测定牛肉组织中因病变造成的囊肿组织和周围正常组织中的铅含量后，发现前者要比后者高 1 864 倍。正常组织中最大含 Pb 量为 0.02mg/kg，而囊肿最大含铅量可达 3mg/kg。而且牛肉组织钙化情况和含铅量呈正相关（$\gamma=0.869$，$P\leqslant0.01$）。他们用 SS-ZAAS 对马肝解剖上的 14 个区进行分区直接测量 Pb 和 Cd，发现无论是左肝和右肝，或者是 14 个区的 Pb 和 Cd 量之间，无显著性差异。再将马肝用 HNO_3 消化成灰，溶解灰所得溶液用双硫腙-四氯化碳萃取后，再用 GFAAS 法测定消化液的 Pb 和 Cd 的量。发现马肝固体样品用 SS-ZAAS 法测得结果和湿法消化后测定结果相比，前者测得 Pb 的量要比后者结果高 10%，但 Cd 的量二者无显著性差异。实测马肝中 Pb 范围为 0.01

～1.6mg/kg 鲜重，Cd 为 0.01～20.2mg/kg 鲜重。

(二)质子激发 X 荧光分析法测定胎儿组织中的铅[73]

将健康母体人工流产的正常胎儿解剖，取出肝、脑、肾、肺、胃 5 个器官组织，装入聚乙烯袋中，保存在 -20℃ 下备用。制样时在低于 4℃ 下用钛刀切取约 4g 湿组织，加 15mL 重蒸水匀浆，用直径约 50μm 的尼龙网膜过滤，取 4mL 滤液于石英皿中，加热至 90℃，待水蒸发后控温在 110℃ 8h，干燥器中冷却至室温，称重，放入低温灰化炉中灰化 18h，功率为 1 000W，氧气流速为 200mL/min。灰化后样品加入一定量钇标液[$Y(NO_3)_3$]作内标，待完全溶解后吸取一定量样品液滴靶，真空干燥后用质子激发 X 荧光分析法(PIXE)进行测定，用标准小牛肝作分析质量跟踪。分析过程可参考文献[74]。实验装置见图 8-3。当质子束流轰击到薄靶样品时产生的 X 射线从靶室薄窗穿出，经过复合吸收片的吸收后，最终被 Si(Li)探头探测，从而获得样品的 PIXE 能谱。

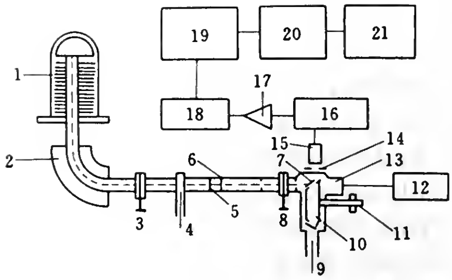


图 8-3 质子激发 X 荧光分析装置示意图

1—静电加速器；2—磁分析器；3, 8—真空阀门；4, 9—真空泵；5—铝箔；6—石墨准直器；7—靶片；10—靶架；11—靶杆；12—束流积分仪；13—法拉弟圆筒；14—吸收片；15—Si(Li)探测器；16—前置放大器；17—放大器；18—谱增强器；19—S-85 多道分析器；20—PDP11/23 计算机；21—打印机

童永彭等[73]测定了北京、上海、广州、昆明、包头 5 个城市 50 例样品 5 个器官中 12 种元素的含量，包括 K, Ca, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Pb, Se, Rb, Sr。列出部分铅含量数据见表 8-5-7。

表 8-5-7 五城市胎儿各组织中铅含量统计值(μg/g 干重)

器官	包头 (n=12)	北京 (n=5)	广州 (n=8)	昆明 (n=9)	上海 (n=11)
肝	4.07±1.36	1.18±0.79	1.18±0.58	1.94±0.86	8.03±3.15*
脑	0.10±0.01	0.18±0.09	0.22±0.13	0.10±0.01	1.12±0.42*
肾	0.29±0.14	0.47±0.39	0.77±0.13	0.39±0.16	1.42±0.72*
肺	0.18±0.06	1.43±0.89	0.40±0.22	1.03±0.38	1.75±0.82
胃	0.48±0.24	1.60±0.80	1.83±0.79	0.44±0.16	1.35±0.68

*表示此数据和其它城市数据有显著差异。上海地区胎儿肝、脑、肾组织中 Pb 含量显著高于其它四地区；肺组织中 Pb 含量显著高于包头、广州、昆明三地区，与北京无显著差异；胃中 Pb 含量显著高于包头、昆明，而与北京、广州无显著差别。说明上海地区铅污染较严重。在大气气溶胶数据报告中，上海地区 Pb 含量在上海、北京、广州三地中最高，这与胎儿大部分组织中 Pb 含量次序一致。这一结果提示胎儿组织中元素含量与环境具有一定相关性。

(三)高效液相色谱和电感耦合等离子体-质谱结合测定血中的铅

把电感耦合等离子体质谱(ICP/MS)作为高效液相色谱(HPLC)的检测器测定生物样品中的元素含量和电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)相比有两大优点：ICP/MS 能测定微量重元素；还能测定同位素及同位素比。Gereken 等[75]用 HPLC-ICP/MS 测定了血中各种含铅的蛋白组分。蛋白的分离用 HPLC 仪，TSKG 3000SW 筛析柱(size exclusion)，内径 7mm、柱长 300mm，带有 UV 检测器，检测波长 280nm，用 pH 7.2 0.1mol/L Tris/HCl 溶液作流动相，流速 0.5mL/min，进样体积 100μL。HPLC 通过气压喷雾器直接和 Sciex Elan 250 型 ICP-MS 仪连结。ICP/MS 操作参数为：发生频率 27.12MHz，发射功率 1 300W，反射功率＜5W，负载线圈至样品小孔距离为 27mm，等离子体焰尾部至样品小孔距离 6mm；氩气雾化气流速 0.9～1.0L/min，辅助气流速 1.40L/min，冷却气流速 11.00L/min，测定时间 1 或 2s，分辨率的最大峰高 10%处(1±0.1)amu。对于全血样品用 3 000g 离心力离心 10min 得血清样。血红细胞通过细胞冰冻和解融，用 10 000g 离心力，10min 将细胞膜和溶血产物分开，得红细胞溶出物。血清中同位素也由 ICP/MS 采用同位素稀释方法，用 10μg/L 铅标液作为示踪物进行测定。当同位素

经色谱分离后，^{208}Pb 的检出限对水溶液为 0.04μg/L，对缓冲液为 0.09μg/L。

经 HPLC 分离、ICP/MS 得出质量的方法，得出了铅在血清及血红细胞溶出物中各种蛋白结合物的片段。如人血清中，分出三种铅结合蛋白，分子量分别为＞600 000，260 000 和 140 000。其中主要为 140 000 片断，它是和 Pb，Cu 同时结合的蛋白，经免疫学方法证明其为血浆铜蓝蛋白。总铅量为 4.0±0.5μg/L。而在鼠的血清中可分出四种不同分子量的含铅蛋白：＞600 000，400 000，145 000 和 11 000。在人红细胞溶出物中分出三种蛋白：250 000（主要）、少量 140 000 和 30 000。其中，分子量为 30 000 的片段是和血红蛋白中的铁及碳酸酐酶中的 Zn 同时流出。溶出物中总铅量为（95 200±2 000）μg/L。鼠的红细胞溶出物中有四种组分：＞600 000，140 000，30 000 和 1 1000（分子量）。用同位素稀释法测出人血清中^{208}Pb 含量为 0.15～0.05μg/L，相当于 15～5pg 铅。^{208}Pb 和^{206}Pb之比为 1.73±0.42，^{207}Pb 和^{206}Pb 之比为 0.87±0.22，精密度均在±10%之内。用 HPLC-ICP/MS 测定了血清、红细胞溶出物中各种铅结合蛋白及其同位素比，将对研究的生物形态及作用起推动作用。

五、钙化组织中铅的测定

（一）原子吸收光谱法测定人胆红素钙结石中的铅[76]

称取胆结石样品 0.2g，加入浓 HNO_3 10mL，$HClO_4$ 1mL 消化，用 1% HNO_3 溶解残渣，稀释至 10mL。用火焰原子吸收光谱法测定 K，Ca，Na，Mg，Cu，Fe，Mn，Zn，用石墨炉原子吸收法测定 Pb。测定条件参见本节三（一）。测得人胆红素钙结石中含 Pb 2.7μg/g，天然牛黄中含铅 91.7μg/g，人工牛黄为 1.4μg/g。

（二）端视电感耦合等离子体原子发射光谱法测定指甲中的铅[77]

取指甲样 0.500g，加入 10mL HNO_3，2mL $HClO_4$ 消化，再用盐酸（1+1）2.5mL 溶解，用水 10mL 定容。PGS-2 型两米平面光栅摄谱仪，光栅刻线 1 302 条/mm，闪烁波长 300mm，中心波长 310nm，狭缝宽度 25μm，端视法采光，单透镜照明，1∶1 成象。GP-3.5 型感耦等离子体发生器，阳压 3kV，阳流 0.8A，栅流 120mA，灯丝电压 6V，石英三管同轴组合式炬管。同轴式气动玻璃雾化器，提升量为 2mL/min。氩气冷却气压力 0.3MPa，流量 1 000L/h。曝光时间：预燃 25s，曝光 30s，清洗 25s。用 CG-3 型自动测谱仪测谱并进行数据处理。测铅分析线为 283.307nm，检出限 0.009 2μg/mL，测定范围为 0.02～10μg/mL。测定指甲中 Pb 的相对标准偏差为 5.21%，回收率 107.5%。本法可用于测定头发、全血、指甲及尿中的 22 个元素。

第六节　痕量氡的测定

一、引　　言

五、六十年代经大量调查发现矿井中氡的含量高达 $200kBq/m^3$，逐渐认识到矿区的肺癌高发病率与放射性氡有关，并经动物实验证实了此观点。流行病学调查表明，如果氡气被人体吸入体内会继续衰变，产生的固体放射性子体可沉积在呼吸道和肺部，并进一步衰变放射出 α 粒子，对人体产生具有严重危害的内辐射，使器官受到损伤产生癌变。大量调查表明，生活在高氡地区的人群有较高的肺癌发病率。氡已被世界卫生组织列为 19 种致癌物质之一。故在环境天然放射性调查中，需对氡的含量进行全面监测。通常需测定室外氡、室内氡及水中氡的含量。

由土壤及岩石中的 U、Th 产生的氡是室外氡的主要来源。在铀系衰变、钍系衰变和锕系衰变 3 个系列中，只有氡（Rn）是放射性气体，同时它衰变产生的固体子体，包括 Po（RaA）、Po（RaB）、Bi（RaC）、Po（RaC′）也具有放射性。U，Th 普遍存在于岩石和土壤中，且^{222}Rn 有 3.825d 的半衰期，使之可从地层深处溢到地表大气，故氡是无处不在。表 8-6-1 给出了大气中氡的几种主要来源。

表 8-6-1　全球大气中 Rn 的来源

Rn 来源	Rn 的发射率（Bq/年）	比率（%）
土壤	7.5×10^{19}	75
地下水和植物	2×10^{19}	20
海水	8×10^{17}	0.8
建筑物	3×10^{16}	0.03
天然气	3×10^{14}	0.000 3
煤	2×10^{13}	0.000 2
总计	$\sim1\times10^{20}$	

引自 Harley JH. Noble Gases.（Stanley RE and Moghissi AA. Eds）. US Energy Research and Development Administration Report CONF-730915. 1973：109

室内氡则来源于房室周围岩石、土壤、地基等，如瑞典许多建在含 U、Th 较高的矾页岩地基上的住房内氡的浓度就较高。建筑材料可能含有一定量的 U，Th，也是重要的室内氡的来源。

氡在水中有一定的溶解度，随着水（尤其是地下水）的使用（如煮沸、淋浴等），可使水中氡溢出，污染室内空气。当水中氡浓度超过 10 000Bq/m^3 时，其对室内氡的贡献将超过 37 Bq/m^3，成为室内氡的主要来源。一般来说，地热水和地下水中氡的含量较高，浅层地下水和地表水的含量次之，河水和水库水的水氡含量较低。水厂的饮用水中氡含量较低，而自备水井的水中氡含量较高。我国水氡的浓度范围在 2 300～42 700Bq/m^3，平均值约为 9 040Bq/m^3，但许多矿泉水和温泉水氡超过此值。如西南某温泉，水氡高达 260 000Bq/m^3，故在开发利用时要加以注意[78]。

1991 年美国环境保护局（EPA）将室内氡列为美国 12 个重大生态环境问题之一，它公布的室内氡标准在（1988 年）为 148Bq/m^3，欧洲各国定室内标准为新建房屋 200Bq/m^3，旧房屋 400Bq/m^3。虽然氡对人的危害较严重，但只要采取必要的防护和清除措施就可以减小其危害，但今后仍有大量工作要做，首先是研究、完善准确、灵敏、简便的监测方法。

二、室内氡的测定

（一）固体核径迹蚀刻法测定室内氡浓度

固体核径迹蚀刻法是一种累积测量法，适于大规模长期调查使用。其原理是有一类塑料薄膜，主要为硝酸纤维素（CN）和聚碳酸酯塑料（CR-39），在受到 α 粒子入射时，会引起沿入射途径上的化学键断裂而留下径迹。这种径迹经化学或电化学方法蚀刻后使径迹尺寸增大，从而能用显微镜或缩微胶片阅读器等进行径迹读数。记录的径迹数目与暴露时间和氡气浓度呈线性关系，因而可用来测定暴露期间的平均氡浓度。这类塑料薄膜称为固体核径迹探测器。CR-39 较坚硬，对 α 辐射比 CN 敏感，蚀刻后亦很光亮。CR-39 的本底坑点比 CN 薄膜要小，其灵敏度和均匀性不随时间改变，故常用 CR-39 固体核径迹探测器。

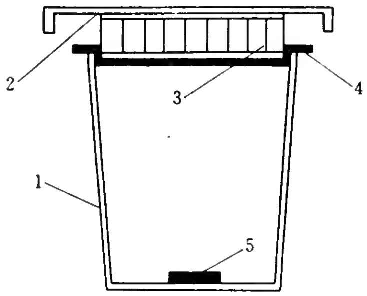


图 8-4　氡浓度测量盒

1—测量盒；2—盒盖；3—压紧环；
4—聚乙烯渗透膜；5—CR-39

赵玉华等[79]用此法测定了中国原子能科学研究院内某些实验室内的氡浓度。采用图 8-4 所示氡浓度测量盒，将 2.0cm×2.0cm 的 CR-39 固体核径迹探测器置于测氡杯底部，用 20μm 聚乙烯薄膜作渗透膜密封，悬挂于选定的测量点。经 7 个月连续测量后，用 6mol/L 的 KOH 作蚀刻液，70℃ 下蚀刻 8h。测定刻度常数为 4.93 径迹数·cm^2/[（kBq/m^3）h]。用普通光学显微镜进行径迹计数，经计算便得出室内氡浓度。测定结果表明，通风条件差将导致室内氡浓度增高。

（二）活性炭吸附测量法测定室内氡浓度

利用活性炭在现场累积收集氡一段时间之后，在实验室通过 NaI 探头测定氡子体特有 γ 谱峰来计算暴露期间空气中平均氡浓度的方法称为活性炭吸附测量法。在范德华引力作用下，氡气可被吸附在活性炭上。在平衡条件下，m 克活性炭吸附的空气中浓度为 C_0 氡气量 Q：

$$Q = kmC_0$$

k 为室温下氡气的吸附系数，k = 4 000（Bq/g）/（Bq/m^3）（或 cm^{-3}/g 碳），吸附的氡气量 Q 值可用已刻度的仪器测量，代入公式即可求出探测期间的氡浓度 C_0。

罗达玲等[80]用美国 EPA 推荐的标准活性炭金属盒（直径 10cm，高 3.2cm，内装活性炭 70g），测定了香港室内氡浓度。开盒采样时间为 2～3 天，采样后，密封 3h，用 NaI[Tl]γ 谱仪测量 γ 能谱中 3 个特征峰（^{214}Pb 和 ^{214}Bi 的 295keV、362keV 和 609keV 能峰）。测量系统用标准氡盒进行刻度。用 Eastern Environmental Radiation Facility（EERF）标准程序进行校准，得出室内氡浓度。

活性炭吸附测定法受湿度和密封性影响，测量结果误差较大；而核径迹法受室内环境影响因素较小，可靠性高、价格便宜，使用方便。

三、水中氡的测定

(一)核径迹探测器和γ谱仪同时测氡

核径迹法测定氡是目前较为理想的氡累积测量法。如要获得测量点的绝对浓度,须用标准氡室模拟测点的环境条件(温度、压力和湿度),对所使用的核径迹探测器进行刻度,这在一定程度上限制了方法的推广使用。赵崇德[81]用 CR-39 核径迹探测器和 Ge(Li)-γ 谱仪同时测氡,可获得氡的绝对浓度。先用标准源对 Ge(Li)-γ 谱仪的^{214}Pb 325keV 和^{214}Bi 609keV γ 射线进行预刻度,得出绝对探测效率。然后用 CR-39 核径迹探测器测得^{222}Rn 及其子体^{218}Po 和^{214}Po 的 α 粒子。用 Ge(Li)-γ 谱仪测得氡子体^{214}Pb 和^{214}Bi 的 γ 射线,可对所使用的 CR-39 进行刻度,得出刻度因子,从而可确定样品中氡的浓度。

(二)液体闪烁测量法测地下水中氡[82]

氡能溶于水,但溶解度不很高,0℃时 0.51,20℃时 0.25,40℃时为 0.16。然而,它却极易溶解于许多有机溶剂中,如常用作液体闪烁测量溶剂的甲苯。将含氡水样与适宜的闪烁剂在密闭系统中充分混合后,大部分氡气被萃取到闪烁液中,并很快与其短寿命子体达到放射平衡。用液体闪烁仪测量,经公式计算可得出氡含量。

配置闪烁剂 PPO 浓度为 4g/L 的甲苯液及闪烁剂 POPOP 浓度为 50mg/L 的甲苯液作为闪烁液,加入 5mL 至容积为 20mL 玻璃闪烁杯。用 10mL 注射器抽取新鲜水样 10mL,立刻将注射器针头插入闪烁杯底部的闪烁液中,注入水样,加盖密封,摇动约 1min。密封至少 3h 后,在 TR1-CARB2250CA 液体闪烁分析仪上测量 1h。选用低水平计数模式,获取并贮存氡气和本底样品在 23～1 350keV 计数区内的总计数率,按下式计算出水样中氢气浓度 A:

$$A(\mathrm{Bq/L}) = \frac{C - B}{F \times V \times e^{-\lambda t}}$$

式中,C 为 23～1 350keV 计数区内的样品总计数率(cpm);B 为同一区内的本底计数率(cpm);F 为仪器刻度系数(cpm/Bq);$e^{-\lambda t}$为采样至测量期间,^{222}Rn 的衰变校正因子;V 为采样体积。

用此法测定氡的重复性,对同一样品测定 16 次的变异系数为 2.2%,探测限为 0.82Bq/L。

第七节　痕量铀的测定

一、引　　言

铀具有 $5f^36d^17s^2$ 的电子构型,铀的氧化态有 +3, +4, +5 和 +6 价,最稳定的氧化态是 +6 价,主要以绿黄色并具有荧光的铀氧基 UO_2^{2+} 的形式存在,也可以生成黄色的重铀酸根 $U_2O_7^{2-}$。独居石(磷铈镧矿)含有 U 量为 0.1%～0.3%。开采后在将铀和其它重金属分离时,以及核工业中的污水、废物中的铀,均会对环境造成污染。铀作为一种有毒元素(化学和放射性),测定人尿中的铀是医学上关注的课题,因为必须据此来建立铀在人体内的代谢模型,以便估计从事铀工作人员的人体承受量。荧光、色谱、放射性计数技术、中子活化、质谱等方法均可用于生物样品中铀的测定。因含铀量极微,用色谱加以分离富集再行测定是一种可取的方法。

二、人发中铀的测定

Byrne 等[83]用中子活化法测定了人发中的铀。取颈后头发约 0.2g, 用丙酮清洗 1 次, 水清洗 3 次, 再用丙酮清洗 1 次, 放在 TRIGA MK Ⅱ 反应器中, 同时放入约 100ng 的铀标准参考物质, 用中子流量为 4×10^{12} n/cm^2·s 的热中子辐照 30min, 产生中子捕获反应^{238}U(n, γ)→^{239}U($t_{1/2}$ = 23.5min)。辐照后的样品连同 50mg 的铀载体一起迅速湿法灰化, 用 50%的正磷酸三丁酯 (TBP) 的甲苯溶液将铀萃取到有机相。再用含 0.2% HF 的 5mol/L HNO_3 洗涤有机相 2 次, 转移到井式高纯锗 (Hp Ge) 探测器, 用 γ 谱仪的多通道分析系统进行测量约 20min。先测得载体的 74.7keV 峰 (^{239}U) 和 185.7keV 峰 (^{235}U), 再测得^{239}U 标准参考物质的峰。从^{235}U 活性可算出化学回收率, 再从样品和铀标准参考物质相应的^{239}U 峰即可算出样品中铀的浓度。用这种同位素示踪技术来测定化学收率简单、精密, 无需再附加其它测定, 此法也可用于尿和血中铀的测定。测定血样的最低检测限为 1～2pg/mL。用此法测定各种生物参考物质中的铀的结果见表 8-7-1, 人体中血、尿和发中的铀的含量见表 8-7-2。

表 8-7-1 各种生物参考物质中铀的浓度($\mu g/kg$ 干重)

物 质	测得量	确定值	参考值
人发(NIES No.5)	10.3±1.4		
动物血(IAEA RM H-13)	0.19±0.03		
尿(NBS SRM-2670)	0.13±0.02		0.113±0.002
蠓肉(NBS SRM-1566)	113.5±1.9	116±6	
新鲜小牛肝(NBS SRM-1577)	0.73±0.02	0.71±0.03	
动物肌肉(IAEA CRM H-4)	3.34±0.17		3.5
动物骨(IAEA CRM H-5)	12.1±0.5		

表 8-7-2 人体中铀浓度

被测物质	测定次数	范围	平均值	中值
血(ng/kg 干重)	8	1.1～5.3	4.0±1.4	4.6
尿(ng/L)	10	3～49	12.8±13.2	9
发($\mu g/kg$)	17	2.7～33	13.6±8.5	11.5

三、体液中铀的测定

(一)离子交换富集-α谱仪测定尿液中的铀[84]

在 200mL 尿样中加入 20mL 浓硝酸,再加入 1mL 的 U-232 示踪溶液,用浓硝酸反复蒸干处理,直至留下白色残渣,再加 5mL 浓盐酸,蒸发至干。残渣溶于 25mL 6mol/L 盐酸,将此溶液通过先用 0.1mol/L 和 6mol/L HCl 处理过的阴离子交换柱(12mm(外径)×180mm 长,填充 Bio Red AG1-X8, 50～100 目的强阴离子交换树脂),再用 10mL 6mol/L 盐酸清洗柱子 5 次,以除去干扰离子(如钍)。然后用 50mL 0.1mol/L 的盐酸溶液将 $UO_2Cl_4^{2-}$ 离子从柱上洗脱到烧杯。在洗脱液中加入浓硝酸蒸干,残渣用 1mL 硫酸铵缓冲液溶解,煮沸,冷却后转移到电解池中,在 400mA 电流下电解 3h,再加入 1mL 50%硫酸铵溶液。用 α 谱仪测定 U-232,即可得出尿样含铀量。整个过程需 2h,回收率为(84±10)%。

(二)激光诱导时间分辨荧光光谱法测定尿样中的铀[85]

激光诱导时间分辨荧光光谱法(LITRS)是一种测定溶液中痕量铀的灵敏方法。取 10mL 尿样,用 Fluran10%溶液稀释 100 倍,取 1mL 作分析用。用 337nm 的氮激光器,发射 25Hz、能量约 1.5mJ 的 5ns 脉冲作激发源,聚焦透过 4mL 的石英池。激发出的荧光(499nm)用光电倍增管接收并放大,微机控制采集时间分辨荧光光谱和寿命。尿样吸收光谱用 CARY 17 分光光度计(Varin 公司)测定。激光脉冲后阈门设置为 35μs。采用标准加入法,荧光光谱采用 499nm 的荧光强度扣除 450nm 的背景取得。可用两种方法测定尿样铀浓度:一种是标准加入法,即先测定 1 次尿样,加入铀标准参考物质后再测定 3 次,从荧光强度对浓度所作图中可测得尿样中铀的浓度。第二种方法为初始荧光法,荧光衰变曲线为 $F=F_0e^{-t/J}$,其中,J 为荧光寿命,取决于介质组成;F_0 为时间 $t=0$ 时的荧光强度,它和介质组成无关,和样品中铀浓度成线性关系。用荧光强度的对数和时间作图可求出荧光寿命(斜率的倒数)和荧光初值 F_0,将样品的 F_0 和已知浓度铀标准参考物质比较即可算出所测样品的铀浓度。两法测定结果基本相同,检出限均为 3μg/L 原始尿样。

(三)电感耦合等离子体质谱法测定血浆、尿液中的铀[86]

将 600μL 的血样或尿样用含有 1%硝酸和 25μg/L 铕(内标)的溶液 1 200μL 稀释,用不含铀的标准溶液(内含 3.3g/L Na^+,0.15g/L K^+,0.1g/L Ca^{2+} 和 0.02g/L Mg^{2+})作为空白,含 1 和 5μg/L 的铀的上述标准溶液作为标准作校准曲线。样品放入电感耦合等离子体质谱仪中测定。冷却氩气流速控制为 12L/min,雾化用氩气流速为 0.85L/min。选择 m/Z 238 离子流检测铀,m/Z 153 检测内标铕。m/Z 220.5 作背景检测,且从信号中加以扣除。如以空白信号的 1 个标准差(1σ)计算铀的检出限为 7ng/L(实际样),定量检出限(5σ)为 35ng/L,加入

1.000μg/L 的铀到 8 个尿样和血浆中，测得回收率分别为(1.016±0.084)和(0.892±0.108)μg/L。

四、脏器和软组织中铀的测定

(一)缓发中子活化法测定人体组织中的铀

当核子进行裂变时，有少量碎片产生的 β 衰变因具有较高的能量而发射出中子，称为缓发中子。缓发中子不同于裂变过程本身发射的瞬时中子。快中子能诱发^{232}Th 和^{238}U 裂变，而热中子能诱发^{233}U，^{235}U 和^{239}Pu 裂变。

Gonzales 等[87]用缓发中子活化法(DNAA)测定了人体组织中的铀，分别测定了湿组织样品、灰化组织样品，并将结果和用化学分离、α 谱仪测得结果作了比较。

对湿组织样品，称重样品范围在 9～200g，将组织样品切碎，充入 20mL 容积的聚乙烯容器中，称重准确至 0.1g。在 -5℃ 下冷冻 24h，放进 DNAA 系统中，辐照 60s。辐照结束后，从反应器中取出，直接置入中子计数器，衰变 20s 后，计数器开始计数 60s。从 100 个通道的分析器中可得出中子谱。定量分析时须用含有已知量的 NBS SRM 950a(天然 U_3O_8)的水溶液按上述过程测定，作标准测得$^{235/238}U$ 和$^{235/234}U$ 同位素比。再根据 DNAA 测得样品的^{235}U 碎片放出的中子数，就可算出样品中的总铀量。将测定后的湿组织样品放置两周后，转移至烧杯中，烘干箱内 150℃ 烘干一周，再在高温炉内从 150℃ 起，以 50℃/天速率升至 400℃，灰化。样品用浓硝酸和 2mL 过氧化氢溶液进行湿灰化，直至白色残渣。除骨样外，其它组织样品均加入 0.5gNaCl 作基质。再移入 5mL DNAA 的容器中，经 60—20—60 秒的辐照—衰变—计数过程。用相同 NBS SRM 950a 样品同样处理，即可算出组织灰样中总铀量。测定后的组织灰样溶解在 8mol/L HCl 溶液中，加入 0.1Bq 的^{232}U 作为示踪，通过 12cm 长的 AG1×4 阴离子交换柱，用 60mL 8.0mol/L HCl 溶液和 24mL 7.8mol/L HNO_3 溶液淋洗，再用 84mL 1mol/L HCl 溶液解吸铀。解吸液在 100℃ 下蒸发近干，加入 0.6mL 18mol/L 的硫酸溶液，煮沸 15min，冷却至室温，加入 3mL 的水和一滴百里酚蓝指示液，用氨气调节至淡红色终点。转移至电沉积槽中，在 0.55A 电流下电沉积 2h 制源。电沉积源在 α 谱仪上测得^{232}U，^{234}U，^{235}U 和^{238}U 的量。同一样品三种方法测定结果见表 8-7-3。

表 8-7-3　不同方法测得人体组织中的铀的量

样品号	组织名	测定次数	μg 铀/kg 湿组织样品		
			DNAA(湿组织)	DNAA(灰化组织)	α 谱仪
1	肾	5	5±2	7±2	7±3
	肿瘤	1	3	7	4
2	左肺	5	1 350±270	1 300±320	1 270±240
	右肺	6	850±140	870±170	790±170
	肝	4	80±6	80±4	90±3
	肾	3	120±20	110±9	115±40
3	肺	3	4920±690	5350±1290	5790±1920
	肾	3	210±30	245±40	220±40
	骨	3	60±9	80±20	70±10
4	甲状腺	1	9	9	6

(二)激光荧光法测定蠔肉中铀

Ghods-Esphahani 等[87]用激光荧光法测定了各种生物组织中的铀。称取 1g 生物组织样品放入铂坩埚内在马福炉内 200℃ 下炭化，升温至 650℃，保持 4h 至完全灰化。另取一份样品加入一定量的铀，按上述过程灰化。加 5mL 水和 5mL 浓硝酸至残渣上，灼烧至干。加 5mL 水和 2mL 60% 的 $HClO_4$ 至残渣上，再灼烧至干。在残渣上加入 2mL 稀硝酸溶液 1:25(V/V)和 10mL $Ca(NO_3)_2$-EDTA 溶液[400g $Ca(NO_3)_2\cdot4H_2O$ + 6g EDTA 二钠盐 + 100mL 水]。如有需要则过滤。将溶液转移到具塞玻管中，加入 2mL 甲基-异丁基酮(MIBK)，振摇 3min 萃取铀。分层后用吸管取出 1mL MIBK 溶液移入第二根干燥试管，加入 10mL 0.001mol/L HNO_3 溶液，振摇 3min。取出

部分水相溶液移入石英吸收池，放到激光荧光仪中进行测定。示踪样品同法处理，结果可对仪器进行校准，并算出样品的含铀量。此法检出限为0.05ng/g。实测蠔肉标准品（NIST 1566）所得结果为（0.107±0.003）μg/g，而标示铀量为0.116±0.06μg/g。各种方法测定生物样品中铀的检出限如表8-7-4。

表8-7-4 不同方法测定生物样品中铀的检测限

生物样品	测定方法	检出限
尿	激光诱导时间分辨荧光光谱	0.05ng(0.05μg/L)
尿	激光荧光法	0.05ng/g
骨、组织	激光荧光法	6.5ng(示踪校正)
		1.4ng(ToPo萃取)
血浆、尿	ICP/MS	7ng/L
骨	α-谱	7ng ^{238}U
鱼	γ-谱	400～800ng
标准参考物质	中子活化法	2ng
海藻、鱼	中子活化法	10ng
水、生物材料	中子活化法	3～4ng/kg(预浓集)

注：部分材料引自 Ghods-Esphahani A：Radiochimica Acta 1990；50：155～158。

（三）α-谱仪测定鱼中铀

Stewart[89]用α-谱仪测定了鱼中镭（Ra）和铀的含量。取鱼样称重，炭化，700℃下灼烧成灰。将灰样溶于1∶1 HCl溶液。按估算^{238}U和^{234}U的活性，加入2～20dpm的^{232}U示踪物。再加入等体积的浓盐酸，使溶液中盐酸浓度不低于8mol/L。将样品液通过装有10mL Dowex 1-X8树脂的小柱。用50mL 8.1mol/L盐酸溶液洗涤小柱。再用80mL 0.2mol/L盐酸溶液将铀从柱上洗脱，洗脱液蒸发至干。残渣溶于1mL 1∶1的盐酸溶液和3mL的水。转移至聚碳酸酯离心管中，再用CeF_3沉淀。沉淀物在α谱仪上测定^{238}U和^{234}U。此法测得美国大峡谷国家公园河流中鱼的^{238}U的范围为0.13～0.52Bq/kg；^{234}U的范围为0.23～1.2Bq/kg。

五、钙化组织中铀的测定

聚(二苯并-18-冠醚-6)柱色谱分离富集-4-(2-吡啶基偶氮)间苯二酚分光光度法测定动物骨头中的铀。

Mohite[90]等用一种简单易行的柱色谱方法将U(Ⅵ)从多种成分共存的溶液中分离出来，用4-(2-吡啶基偶氮)间苯二酚(PAB)显色后，光度法测定U的含量，方法简便易行。

将骨样溶液配制成总体积为10mL，盐酸浓度为6mol/L的测试溶液。将此溶液通过DB-18-C-6色谱柱，流速控制在0.5mL/min。此条件下和铀同时吸附到柱上的有钠、钾、铯、锶和钡。再用2mol/L盐酸溶液洗脱，此时仅铀被洗脱下来，洗脱液体积为2mL，蒸发近干，用水溶解后，用PAR显色。pH 8.0缓冲液中用分光光度计测定530nm下的吸光度，即可用标准曲线法计算铀的含量。

取100-200目的DB-18-C-6树脂约1.0g，装入玻管，制成色谱柱，使用前用6mol/L盐酸溶液预处理。对10mL体积的试样，容许铀浓度在10～100mg/L，即此色谱柱对铀的容量为2.52mmol/g树脂。对32种阳离子、13种阴离子或酸根溶液进行吸附、洗脱干扰试验结果表明，除钠、钾、铯、锶、钡、钼、铊、铅等离子在柱上有吸附外，其它离子均不吸附。而采用上述吸附、洗脱过程能将铀和K，Rb，Pb，Mo，Th，Ce，Cr，La，V，Co和Cs等完全分离。尤其是钍、铯、铅和钼是核聚变产物中常和铀一起共存的元素，DB-18-C-6色谱柱的分离使此法成为一种简便快速、选择性和重现性好的测定实际样品中铀含量的方法。此法回收率为(100±2)%，重现性为±2%。实测动物标准骨样(IAEA-A-3/1)和铀含量为395μg/g，标示值为400μg/g。

六、其它样品中铀的测定

（一）电感耦合等离子体质谱法测定膳食中的铀

Shiraishi等[91]用电感耦合等离子体质谱仪(VG公司的PQ2-ICP-MS)同时测定了膳食中的钍和铀。ICP-MS仪的操作条件见表8-7-5。

膳食样品在高温炉中450℃下灼烧成灰，研碎并充分混匀。称取约0.25g灰样，用2mL浓硝酸和0.5mL高氯酸混合液消化处理，直至留下白色残渣。再溶解于7%硝酸溶液中，转移到25mL校准过的硼硅容量瓶中，用新

配制的去离子水稀释至刻度。调整溶液中硝酸最终浓度为 10%。测定前将此溶液稀释 10 倍，并加铋溶液（10μg/mL）作内标，使溶液中 Bi 浓度为 100ng/mL。选用 NIST 的标准参考物质果树叶(SRM 1571)，配成 0，10，50，100，1 000pg/mL 的浓度（内含和样品相同浓度的 Bi 作内标），作标准曲线。在 ICP-MS 仪上，表中所列操作条件下，测得^{209}Bi，^{232}Th 和^{238}U 的量。

表 8-7-5　ICP-MS 仪的操作条件(VG PQ 2 Plus)

仪器参数		等离子体焰参数	
质量扫描范围	207.98～240.60u	频率	27.12MHz
		射频功率	1.20kW
通道数	1 024	负载线圈至孔隙距离	7mm
扫描吹扫次数	1 200	冷却气体流速	1.30 L/min
延滞时间	320μs/每通道	辅助气体流速	0.5 L/min
分析时间	约 3min	负载气体流速	1.1 L/min
不扫描质量范围	210.00～230.00 和 233.00～237.00*u*	样品提升速率	0.5mL/min
		喷雾器	同轴气体型

本法测得 NIST SRM 1571 果树叶中铀和钍的含量为 29.9±0.5 和(60.2±0.5)μg/g 干重，标示值为 29±5 和 64±6μg/g 干重。回收率试验对铀和钍均为 18～93ng/g；钍的平均浓度为(25±12)ng/g($n=62$)，范围为 7.7～72ng/g。

(二)同位素稀释质谱法测定水中的铀

潘万德等[92]用同位素稀释质谱法测定天然水中的微量铀。称取 0.294 9g 恒重的 U_3O_8，溶于 8mol/L 硝酸溶液中，加热至近干，用 50mL 5mol/L 硝酸溶液溶解并转移到 500mL 容量瓶中，用 0.5mol/L 硝酸溶液稀释至刻度，此贮备液浓度为 1.000mgU/mL。再用 1mol/L 硝酸溶液将上述贮备液配制成浓度为 1.00μg/mL 的铀标准溶液；再配制浓度为 0.01μg/mL 的铀-233 溶液及浓度为 1μg/mL 的天然铀溶液。分别吸取 1mL 的铀标准溶渡和铀-233 溶液，混合均匀，烘至近干，加少许 1mol/L 硝酸溶液使其刚好溶解，得铀标准溶液和铀-233 溶液的混合溶液。铀-233 溶液是稀释剂，其浓度是从铀标准溶液为基准物质，用反稀释法来标定。分别取样在 MAT 261 型固体同位素质谱仪上测定铀标准溶液、铀-233 溶液和混合溶液中铀的同位素比值。按下列公式可算出铀-233 溶液的浓度：

$$C_{sp}(\mu g/mL): M_{sp} = M_{sT}[(1 + a_{sT}R_{sT})(a_m R_m - a_{sp}R_{sp})]^{-1}$$

$$C_{sp} = M_{sp}(V_{sp})^{-1}$$

式中，M_{sp}，M_{sT}分别为混合溶液中铀-233 的量和标准铀的量(μg)；R_{sp}，R_{sT}和 R_m 分别为铀-233 溶液中铀-238 与铀-233 的原子比，铀标准溶液中铀-235 与铀-238 的原子比以及混合液中铀-238 与铀-233 的原子比；$a_{sp}=238/233$；$a_{sT}=235/238$；$a_m=238/233$；V_{sp}是加入混合溶液的铀-233 溶液的体积(mL)。

准确吸取 10mL 待测水样于烧杯中，加入 1.00mL(1μg/mL)铀-233 溶液。另取一空烧杯，加入同样铀-233 溶液作空白。将两烧杯溶液蒸至近干，分别加入 10mL 饱和硝酸铝溶液，搅拌使铀溶解，放置过夜，使铀的同位素混合均匀。分别将样品和空白溶液转入 60mL 分液漏斗中，各加入 10mL 乙酸乙酯，振荡 10min，静置分层，将有机相转入烧杯中，红外灯下烘干，用 5μL 1mol/L 硝酸溶液溶解，供质谱分析用。

MAT 261 型固体同位素质谱仪的热电离离子源具有电离带和蒸发带的双带结构，测定前先去气和除去杂质。蒸发带供涂样用。蒸发带先通 0.8A 的电流，用 1μL 的微量移液管将样品溶液滴在蒸发带上，一滴干后再滴一滴。待样品完全转移并蒸发干后，带电流以 0.5A/min 速度上升，升至 2A 为止。在真空度优于 1.3×10^{-5}Pa 状态下进行质谱分析。电离带的电流控制以法拉弟筒离子接收器的铼-187 离子流信号输出 0.35V 为准，一般在 6A 左右。蒸发带电流一般在 0.5～1A 之间。用二次电子倍增器作离子接收器，高压在 1 600～2 000V 之间，采集数据。控制带电流使铀的强峰信号输出为 1V 左右，扫描方式为顺序峰跳，10 次扫描为一组，共 5 组。积分时间视峰强度而定，强峰为 2s，弱峰为 8s。质谱仪可测出铀-233 溶液中铀-238 与铀-233 的原子比 R_{sp}，空白和样品溶液中铀-238 与铀-233 的原子比 R'_m 和 R''_m。按下列公式计算样品的铀浓度 C_{sA}(μg/mL)：

空白试剂铀含量(μg)

$$M_B=(1+a_B R_B)\cdot(a_m R'_m-a_{sp}R_{sp})M'_{sp}$$

样品铀含量(μg)

$$M_{sA}=(1+a_{sA}R_{sA})(a_m R''_m-a_{sp}R_{sp})M''_{sp}$$

$$C_{sA}=(M_{sA}-M_B)/V_{sA}$$

式中，M'_{sp}和 M''_{sp}分别为空白和样品中加入的稀释剂铀-233 的量(μg)；R_B 和 R_{sA}分别是试剂和样品中铀-235 与铀-238 的原子比；$R_B=R_{sA}=0.007\ 25$(天然铀)；a_B、a_m、a_{sp}和 a_{sA}是原子比和重量比的换算系数；$a_B=a_{sA}=235/238$；$a_{sp}=a_m=238/233$；V_{sp}是样品体积(mL)。

用此法测定铀的最小检出限量为 3×10^{-6}μg (4σ)，最小检出浓度为 1×10^{-12}mol/L。用加入法测得方法的准确度可达 2%，实测河水样品的精密度可达 1% 相对标准偏差。本法灵敏、精密、准确，缺点是所用仪器昂贵。

第八节　痕量钍的测定

一、引　　言

钍具有 $6d^27s^2$ 的电子构型，钍和铀同属锕系元素，都具有放射性。钍和铀均是锕系元素中发现最早和地壳中贮量较多的元素。在溶液中，钍只有 +4 氧化态化合物。天然存在的 ^{232}Th 经食物链进入人体，对人体形成内照射，导致病变。钍在矿石中常和铀共存，如独居石(磷铈镧矿)中含 Th 为 5%～7%，U 为 0.1%～0.3%。相对而言，钍比铀的化学毒性较低。为评价天然铀射源通过饮食对人体所致内照射剂量，需对食品进行天然放射性核素如 ^{232}Th，^{87}Rb 等的测定，以此可估算这些放射性核素的年摄入量及各类食品对该摄入量的相对贡献。光度法测定钍是常用的方法，近年来电感耦合等离子体质谱或电感耦合等离子原子发射光谱也常用于钍的测定。和其它痕量元素一样，用柱色谱进行分离富集再行测定钍的方法得到了应用，并取得了效果。当然，用中子活化分析测定钍的含量仍是最常用的方法之一。

二、体液中钍的测定

光度法测定尿液中钍[93]的方法如下：取 100mL 尿样置于 250mL 烧杯中，加 10mL 硫酸、10mL 浓硝酸、10mL 高氯酸在电热板上加热近干，冷却后加 3mL 蒸馏水，用氢氧化铵调节 pH 至 8，用定量滤纸过滤，残渣用蒸馏水洗涤 3 次后，用 20mL 6mol/L 盐酸溶解，转移到 25mL 容量瓶中，加 0.5mL 0.05% 铀试剂Ⅲ、2 滴 10% 抗坏血酸，用 6mol/L 盐酸稀释至刻度，摇匀，放置 15min 后，生成稳定络合物，用 1cm 比色槽在 721 分光光度计、665nm 波长比色，在工作曲线上查到钍含量。用此法测定了 500 例正常人尿液中钍含量，确定了尿液中钍的正常值范围在 0.08～0.7μg (一昼夜)，铀的正常值范围为 0.07～0.8μg (一昼夜)，高于指标者表示已受内污染。

三、脏器和软组织中钍的测定

(一)γ 谱仪和中子活化法测定尸体肝样品中的钍

De Goeij 等[94]用直接 γ 谱仪和中子活化法测定了一位 40 年前接受血管内注射造影剂二氧化钍的 70 岁女尸肝样品中的钍。将 136mg 冷冻脱水并放置两周后的尸肝干样直接放入井式 Ge (Li) 探测器进行 ^{232}Th 的裂变产物的 γ 谱分析。计数时间达 60 000s；再用 ICEPEAX 程序分析所得 γ 谱。用标样标定 γ 谱仪可算出 Th 的量。γ 谱测定后，再将样品进行中子活化分析，测得钍量。从 γ 谱仪所得 ^{228}Ac，^{224}Ra，^{212}Pb，^{212}Bi 和 ^{208}Tl 的活度，可计算出尸肝样品中 ^{232}Th 的量的范围在 4.4±0.8Bq 至 7.0±0.3Bq (136mg 样品中)，而用中子活化法测得结果为 12.2±1.6Bq。因 γ 谱仪测定中误差因素较多，造成 Th 量偏低，故用中子活化法测得结果为妥。

(二)中子活化和化学分离结合同时测定生物样品中钍和铀[95]

取生物样品标准物质小牛肝(US NBS 1577)和动物肌肉(IAEA H-4)，封入聚乙烯袋中，将标准硝酸铀和硝酸钍溶液置于滤纸上，也封入聚乙烯袋中，外面再用高纯铝箔包裹，在中子通量为 1.0×10^{13}n/cm^2·s 条件下辐照 24h，发生表 8-8-1 所列核反应。

辐照后样品用浓硝酸消解成清液，蒸发近干。加入2～3mL盐酸，蒸发近干，以全部赶走硝酸，加15mL 9mol/L盐酸，通过Dowex-1阴离子交换柱(1cm直径，15cm高)，流速为0.5mL/min，使^{233}Pa和^{239}Np保留在离子交换柱上，其它干扰物(^{24}Na, ^{42}K, ^{49}Ca等)被除去。用30～40mL 9mol/L HCl洗涤柱子，再用40mL 1mol/L盐酸羟胺溶液解吸。解吸液蒸发近干，用1～2mL硝酸二次蒸发近干，以赶尽盐酸羟胺。最终残渣溶解在4～5mL浓硫酸中，加入10mg $K_2Cr_2O_7$，氧化Np和Pa成高价离子。用15～20mL蒸馏水稀释，加0.5mL过氧化氢，将Np和Pa还原成四价。加入20mg Ba载体(5mg/mL)、50mg K_2SO_4和10mL浓硫酸。滤纸过滤后，干燥，封入聚乙烯袋中，用高纯Ge检测器及1024道分析器记录228keV、277.5keV(^{239}Np)和311.8keV(^{233}Pa)γ谱线。该法测得小牛肝和动物肌肉中钍和铀的量见表8-8-2。

表8-8-1 钍和铀转变为^{233}Pa和^{239}Np的数据

稳定同位素	核反应	基本能量(keV)	丰度(%)	半衰期(天)
^{232}Th	$^{232}Th(n,\gamma)^{233}Th \xrightarrow{-\beta} {}^{233}Pa$	311.8	34.0	27.0
^{238}U	$^{238}U(n,\gamma)^{239}U \xrightarrow{-\beta} {}^{239}Np$	228.0	9.5	2.33
		277.5	12.0	

表8-8-2 标准物质中^{232}Th和^{238}U的分析结果

标准物质	钍(ng/g)		铀(ng/g)		标准物质	钍(ng/g)		铀(ng/g)	
	本法	标示值	本法	标示值		本法	标示值	本法	标示值
小牛肝(USNBS 1577)	3.8±0.4	3.6±0.16	1.0±0.4	0.8	动物肌肉(IAEAH-4)	0.5±0.2	—	3.2±0.6	3.0

(三)电感耦合等离子体质谱法测定生物样品中钍和铀[96,97]

将生物样品在电烤箱中90℃干燥直至恒重，精确称重(1～10g范围)。对标准人肺样品(约45g)不用干燥。样品于高温炉内450℃下灰化，时间不得少于12h。灰样用浓硝酸5～10mL溶解在PTFE烧杯中，电热板蒸发近干。用少量过氧化氢(0.1～0.2mL)处理2～3次。蒸发近干，残渣用5～25mL浓硝酸转移至PTFE消解器中。滴入13～15滴浓HF和$HClO_4$，完全除去残留的硅和有机物。将消解器封盖后放入铁罐中，在烘箱中90～100℃加热2～3h，然后140～150℃加热两个多小时。冷却后，取出消解器，加入1～5mL浓HCl，赶尽残留HF，蒸发近干。将残渣溶于1mol/L硝酸溶液作测试液。按相同过程配制空白溶液。ICP-MS仪器操作条件和上节膳食中铀的ICP-MS测定条件基本相同，只有质量范围吹扫次数略有改变，质量范围为204～241u，吹扫次数为480次。采用标准人肺样，加入^{115}In, ^{159}Tb, ^{165}Ho, ^{205}Tl, ^{209}Bi作为内标，经比较实测结果，发现^{205}Tl和^{209}Bi作为内标，最适宜钍和铀的测定，能减少基质的影响。用Tl和Bi作内标测定生物样品标准物质所得钍和铀的结果如表8-8-3。

表8-8-3 用Tl和Bi作内标，生物样品中钍和铀的测定结果

样品	溶液中基质浓度(μg/mL)	测定次数	测定浓度(ng/g)				标示浓度(ng/g)	
			Tl作内标		Bi作内标		Th	U
			Th	U	Th	U		
牛肝(NIST SRM 1577)	750	1	3.64±0.16	0.85±0.06	3.80±0.16	0.89±0.06	—	0.71
		2	3.25±0.15	0.88±0.06	3.29±0.15	0.89±0.06		
蠔肉(NIES CRM 6)	300	1	44.5±1.3	95.3±1.4	43.6±1.3	93.5±1.4	39,40,41	77
		2	46.3±1.4	101±1	44.3±1.3	96.9±1.4		
		3	46.1±1.3	105±1	43.4±1.3	99.2±1.4		
人骨(NIRS GT-1)	400	1	177±8	54.4±3.3	181±8	55.6±3.3		
		2	179±8	58.1±3.4	181±8	58.8±3.4		
		3	142±7	62.1±3.5	153±7	66.2±3.6		
人肺(NIRS SRM 4351)	400	1	38.4±1.0	7.37±0.27	39.0±1.0	7.49±0.27	52	8.1
		2	40.6±1.0	8.01±0.28	40.4±1.0	7.98±0.28		
		3	42.1±1.0	8.03±0.28	41.1±1.0	7.83±0.28		

四、钙化组织中钍的测定

(一)α谱仪测定人骨中^{232}Th,^{230}Th和^{228}Th的含量

吕慧敏等[98]采用放化分离、电沉积制源、低温半导体α谱仪测量方法测定了正常人骨中三种钍核素的含量。将外科手术后取下的新鲜骨样,主要是肋骨,还有少量颅骨、髌骨等,用水冲洗掉软组织及血迹,吸干表面水分后于110℃烘干。样品干燥、称重后,用浓硝酸及30%过氧化氢溶液进行湿灰化,加草酸共沉淀载带钍。沉淀过滤并于550℃灰化9h,用20mL 5mol/L硝酸溶解沉淀并通过CL-5208萃淋树脂柱,用50mL 4mol/L盐酸解吸钍后,通过743阳离子交换树脂再次分离、纯化,再用20mL 15%氯化铵将柱转型,用11mL 5%草酸铵解吸钍。将解吸液直接收集于电沉积槽中并调pH至2.5,电沉积制源。电沉积源在β测量仪上测量,计算化学回收率,然后在α谱仪上测量,计算钍同位素的含量。测定59例正常人骨所得结果见表8-8-4

表8-8-4 59例正常人骨中三种钍核素含量测定结果(Bq/kg鲜重)

核素	范围	均值	标准差	中位值
^{232}Th	3.3~84.4	31	19	26
^{230}Th	<0.33~80.0	23	18	18
^{228}Th	<0.37~232	62	39	19

将59例人骨中钍含量与年龄进行回归分析,结果表明,^{230}Th含量与年龄呈相关,随着年龄增加,骨中^{230}Th含量亦增加。对吸烟与非吸烟者骨中钍含量进行比较,结果表明,吸烟与非吸烟者骨中三种钍核素含量差异均不显著,吸烟未引起骨中钍含量的增加。

(二)离子交换α谱仪和电感耦合等离子体原子发射光谱法测定骨化石中钍和铀[99]

将骨化石用重蒸水清洗、干燥、研磨成粉,称3.6g样品,加热至1 000℃成灰。用王水和浓盐酸多次处理、蒸干。残渣溶于1mol/L HCl,过滤,得样品溶液。不加示踪的样品溶液和加入作为示踪物的100μg铀和10μg钍的样品分别用离子交换进行分离后测定。用20g AG50W-X8制成阳离子交换柱,先用甲醇和1mol/L盐酸预处理。将样品溶液通过AG 50W-X8交换柱,铀和钍吸附在柱上。用800mL 1mol/L HCl溶液清洗柱子,以除去所有的钙离子。收集最初流出的200mL洗脱液,其中包含样品中的全部铀,蒸发到5mL,此为含铀样品部分。再用500mL 2mol/L H_2SO_4清洗,得到含钍样品部分。将5mL含铀样品部分(含6mol/L HCl),用四氢呋喃-甲基乙二醇(5:4 V/V),混合溶液稀释到50mL,通过8g AG1-X8阴离子交换柱,铀被吸附在柱上,而钙、铁、磷酸根随溶液流出柱子。用6mol/L HCl清洗柱子,除去杂质,再用1mol/L HCl将铀解吸。含铀溶液可用第二根阴离子交换柱进一步纯化。将含钍样品部分(硫酸溶液)蒸发近干,用10mL高氯酸处理两次,蒸发近干,残渣溶于50mL 7mol/L硝酸溶液,通过另一根2g AG1-X8阴离子交换柱,钍被吸附在柱上,用7mol/L硝酸溶液可将残留的微量钙洗去。再用50mL 6mol/L HCl溶液将钍解吸。含钍溶液可用第二根阴离子交换柱进一步纯化。分离后所得铀和钍溶液分别用α谱仪或ICP-AES进行测定。电感耦合等离子体-原子发射光谱仪的测定条件为:功率1 200W,样品提升速度为1.3mL/min,测定铀用424.167nm分析线,检出限为527ng/mL,测定钍用283.730nm分析线,检出限为1.9ng/mL,积分时间均为5s,用计算机程序进行背景校正。校准曲线范围为0~15μg/mL。采用离子交换法能将铀、钍和骨化石样品中大量的Ca加以分离。因磷酸钙基质对钍测定影响很大,如有5g $Ca_3(PO_4)_2$存在,钍的回收率仅为40%左右。采用离子交换法后,钍的回收率可达(101.2±1.5)%。此法可用于骨化石中U-Th测定,并推算样品年代。

五、其它样品中钍的测定

(一)电感耦合等离子体质谱法测定粪便中的钍和铀

Twiss等[100]用电感耦合等离子体质谱法测定了从事独居石矿开采、提炼工作人员的粪便中的Th和U,发现其量能反映Th和U的积累和净化过程。取10天内排泄的粪便,代表了此期间内全部固体排泄物,在150℃下干燥24h,再在650℃下灰化24h,研碎,混合均匀。取1g灰样溶解在HNO_3,HCl,$HClO_4$混合酸中,配成100mL 5% HCl溶液,再用5%HCl稀释200倍后,供ICP-MS测定含量。ICP-MS仪器操作条件如表8-8-5。

在此操作条件下,方法的相对标准偏差为5%,溶液的检出限对钍和铀分别为20pg/mL及3pg/mL。为使钍的测定更准确,可采取以下措施:限定样品溶液中钍最大浓度不超过200pg/mL;每个样品连续分析至少5次;

表 8-8-5 ICP-MS 仪器操作条件(VG ICP-MS)

仪器参数	
射频向前能源	1 300W
射频反射能源	<3W
冷却气体流速	13L/min
辅助气体流速	0.9L/min
雾化气体流速	0.81L/min
样品提升速率	0.7mL/min
接口参数	
分离器小孔直径	0.7mm
采样器小孔直径	1mm
数据采集参数	
峰值 m/Z	^{232}Th, ^{238}U
延滞时间	320ms
每个峰取点数	3
数模转换器(DAC)步数	5
提升时间	180s
采样时间	90s
清洗时间	300s
每个样品采样次数	5

每组样品之间至少用一次空白溶液;用较长提升时间(至少 3min)和较长清洗时间(至少 5min)。采用峰值检测,对^{232}Th 和^{238}U 来说,均改进了灵敏度和精密度。测定参考标准物质 NIML 的钍和铀的结果为:钍 61±6μg(标准值 65±7);铀(15.5±1.5)μg(标准值 14)。对两名矿工测定 10 天粪便中的钍和铀的结果见表 8-8-6。

表 8-8-6 两名矿工 10 天粪便中钍和铀的测定结果

矿工	天数	钍(μg)	铀(μg)	Th/U 比
1	1	30	3	10:1
	2	150	7	21:1
	4	380	17	22:1
	6	280	13	22:1
	8	130	7	19:1
2	1	25	3	8:1
	2	150	8	19:1
	3	220	9	24:1
	4	420	20	21:1
	5	390	17	23:1
	6	650	26	25:1
	7	45	3	15:1
	8	25	4	6:1
	9	30	3	10:1
	10	25	3	8:1

独居石(磷铈镧矿)中含有 5%~7%的钍和 0.1%~0.3%的铀。从表 8-8-6 中可看出,接触及离开独居石矿的工作人员的粪便中的钍和铀的量反映了二者在体内的积累和清除过程。

(二)热中子活化分析法测食品中的钍

林莲卿等[101]用热中子活化分析法测定了北京地区 13 种主要食品中的铷(^{87}Rb)和钍(^{232}Th)的量。将食品鲜样洗净后,取可食部分晾干、称鲜重,烘干、炭化,再在 450℃ 下进行灰化。灰化成白色粉末后,称重、计算各种食品的鲜灰比,置于干燥器内备用。

为了保证分析精度,应尽可能使标准样品与被分析样品的基质接近,且含量稍高,以便减少由于中子在样品中的自屏蔽和 γ 线的自吸收。故选用美国国家标准局的标准参考物质 SRM-1632a(煤灰)和 SRM-1571(果树叶)作为标准样。将待分析样与核素含量已知的标准样品在相同条件下辐照和测量,利用下式计算出待分析元素的含量:

$$\frac{A_{样}}{A_{标}}=\frac{W_{样}}{W_{标}}$$

式中,$W_{样}$, $W_{标}$ 分别为样品和标准中待分析元素的含量;$A_{样}$, $A_{标}$ 分别为样品和标准中某特征 γ 射线计数率。

样品和标准参考物质均取 200mg 左右,与无灰滤纸一同压制成 ϕ10mm×2mm 的片状样品,装入塑料瓶内,放于游泳池式核反应堆孔道内照射,辐照中子通量为 3.72×10^{12}n/cm^2·s,辐照时间为 11.02h,积分中子通量为 1.476×10^{17}n/cm^2。辐照后经 27 天左右冷却,在高纯锗探测器上分析,探测器的有效体积为 180cm^3,对^{60}Co(1 332keV)的分辨率为 1.85keV,相对效率为 30%。γ 能谱获取、显示和数据处理均由 IN-90 计算机系统完成。谱分析由程序 BABONI 自动进行能量刻度、死时间校正、峰面积求和、扣除本底、统计误差(相对误差)计算和每种样品特征峰的净计数率(CPS)计算。通过测量^{232}Th(n, γ)核反应生成物^{232}Pa 直接测出^{232}Th 含量;通过测量^{85}Rb(n, γ)核反应生成物^{86}Rb 的放射性,定出^{87}Rb 的含量。经实测 138 种主食中,^{232}Th 含量范围为 0.22×10^{-2}~6.2×10^{-2}Bq/kg 鲜重,最低的是牛奶粉,最高的是大米;^{87}Rb 的含量范围为 0.61~6.8Bq/kg 鲜重,大米最高,芹菜最低。

第九节　放射性核素的测定

一、引　　言

有些原子是不稳定的，能自发地放射出某种射线，称为放射性元素。锕系元素都是放射性元素，有些是天然放射性元素(如铀、钍)，另一些则属于人工放射性元素。在目前已知的109种元素中，约有2000余种同位素，其中只有280余种是稳定同位素，其余都是放射性同位素，讨论元素放射性，常用比同位素更确切的术语——核素，用来指所有元素的不同种类的原子。一种核素经放射性辐射，放出α，β，γ三种特征射线，衰变为另一种核素。这些放射性射线严重危害人体健康。自然界有三个天然放射系：铀放射系：从^{238}U开始，经过3步，衰变成稳定的^{206}Pb；锕放射系：从^{235}U开始，经过11步，衰变成稳定的^{207}Pb；钍放射系：从^{232}Th开始，经过10步，衰变成稳定的^{208}Pb。这三个放射系的开始元素半衰期都很长，和地壳年龄相近，故至今仍然存在。核工业废物和核爆炸是放射性核素的又一来源。放射性同位素污染食物和水，进入人体，产生内照射，故须对生物样品包括人体组织进行放射性核素测定。常用方法还是用α谱仪、γ谱仪进行计数测定。现用高分辨电感耦合等离子体质谱法(HR-ICP-MS)测定环境试样中长寿命放射性核素，提高了灵敏度和分辨率。

二、人体组织中放射性核素的测定

Takizawa等[102]用α谱仪对22例尸体解剖取得的各种不同组织，测定了放射性同位素^{210}Pb和^{210}Po的量。从22例(16男，6女)因肿瘤死亡的尸体，解剖取出肝、肾、骨、肺、肌肉、脾、胰腺、生殖腺和胆囊等组织，立即深度冷冻。测定前将冷冻样品缓慢解冻，称取10～50g湿重样品，加入一定量的^{209}Po作为示踪物，用HNO_3，H_2O_2和$HClO_4$将样品湿灰化。再加入浓HCl使残渣转化为氯化物，在电热板上低于150℃，将溶液蒸发近干。再用50～100mL 0.5mol/L HCl溶解，分次加入10mg抗坏血酸后，将一直径为20mm、一面涂绝热层的银盘放入溶液中。溶液温度保持70～80℃，放置6h以上，不时搅拌。对银盘表面电化学沉积上的^{210}Po和^{209}Po，用一探测面积为450mm^{2}的Si(Au)面垒探测器测定，并用1000通道脉冲高度分析器分析。对^{210}Pb，将沉积Po后的溶液加入少量HNO_3和H_2O_2，缓慢蒸发近干。残渣溶于20～30mL 10mol/L HCl，通过Dowexl X8阴离子交换柱(ϕ8mm，长70mm)，以便完全除去残留的Po。用70～80mL 10mol/L HCl清洗柱。在此条件下，Po强烈吸附在柱上，而Pb不吸附在柱上。再在流出液(约100mL，含Pb)中加入^{209}Po作为示踪物，此溶液贮存3～6个月。由^{210}Pb衰变产生的^{210}Po用$Fe(OH)_3$共沉淀，使^{210}Po沉积在上述银盘上进行类似测定。^{210}Pb和^{210}Po在死时间($t=0$)时的浓度按下式计算：

$$A_0{}^D = \frac{A_2{}^F}{1 - e^{-\lambda(t_2 - t_1)}}$$

$$A_0{}^F = \frac{A_1{}^F - A_0{}^D(1 - e^{-\lambda t_1})}{e^{-\lambda t_1}}$$

式中，$A_0{}^D$为^{210}Pb在t_0时的活度；$A_0{}^F$为^{210}Po在t_0时的活度；$A_1{}^F$为^{210}Po在t_1时测得的活度；$A_2{}^F$为^{210}Po在t_2时测得的活度；t_1为从死时间到第一次测定^{210}Po的量所经过的时间；t_2为从死时间到第二次测定由^{210}Pb衰变产生的^{210}Po的量所经过的时间；λ为^{210}Po的衰变常数。对日本人体各组织测定结果见表8-9-1。

表8-9-1　人体组织中^{210}Po和^{210}Pb的浓度(pc_i/kg湿重)

组织	^{210}Po浓度		^{210}Pb浓度		$^{210}Po/^{210}Pb$比值	
	次数	平均值±SD(范围)	次数	平均值±SD(范围)	次数	平均值±SD(范围)
胸骨	6	34.8±9.7(20.3～46.7)	15	34.3±14.6(16.5～61.3)	6	0.9±0.1(0.8～1.1)
肝	8	45.6±20.0(15.1～67.5)	15	15.1±5.7(7.8～23.2)	8	3.0±0.9(1.4～4.2)
肾	8	32.9±14.3(21.1～54.4)	19	11.6±4.9(4.9～20.3)	8	2.9±1.0(1.6～4.6)
肺	6	10.0±4.3(4.9～15.1)	18	6.5±2.7(2.7～11.9)	6	1.2±0.3(0.8～1.5)
脾	8	8.4±3.5(4.3～15.1)	18	6.2±1.9(3.5～10.5)	8	1.2±0.2(0.8～1.4)

续表

组织	^{210}Po 浓度		^{210}Pb 浓度		$^{210}Po/^{210}Pb$ 比值	
	次数	平均值±SD(范围)	次数	平均值±SD(范围)	次数	平均值±SD(范围)
胆囊	1	5.1	3	5.4±0.8(4.6~10.5)	1	1.1
胰腺	2	4.9±0.3(4.6~5.1)	7	4.1±1.6(2.1~7.0)	2	1.0±0.2(0.8~1.1)
生殖腺	1	3.0	4	1.9±0.8(1.1~2.7)	1	1.1
肌肉	4	1.1±0.5(0.8~1.4)	13	0.8±0.5(0.3~1.6)	4	0.8±0.2(0.6~1.0)

三、水样中放射性核素的测定

(一)水样中放射性核素的测定

马俊杰等[103]测定了水样中 U, ^{226}Ra, ^{232}Th 的含量,研究确定了相互之间的关系。他们将酸化后的水样振摇后静置 24h, 取上清液分析测定。总 α 测定采用薄层法; U 分析采用 TOPO 萃取,荧光测定法;^{226}Ra 分析采用射气法;^{232}Th 分析采用阳离子交换、分光光度法。对辽宁省几种水样测定结果见表 8-9-2。

表 8-9-2 辽宁水样总 α 及 α 核素含量

样品名称	样品数	总 α(10^{-2}Bq/L)	核素含量(10^{-2}Bq/L)		
			U	^{226}Ra	^{232}Th
沈阳自来水	4	3.0±1.0	0.91±0.08	0.34±0.20	0.15±0.03
县镇自来水	34	5.2±4.5	2.6±4.2	0.44±0.15	0.26±0.10
大伙房水库水	2	1.5±0.3	0.83±0.02	0.27±0.01	0.07±0.01

(二)空心纤维超滤、透析及 γ 谱仪测定核废水中放射性核素

测定自然环境(如水)中不同重量颗粒中的放射性核素的量,对研究其生物活性颇为重要,故需研究测定不同重量颗粒中的放射性核素的方法。测定不同重量的颗粒需采用颗粒分离技术。测定时需注意:样品取得后需立即进行测试,以防止颗粒存在形式的改变;所用仪器的表面积和样品体积之比要小,以减少吸附;测定方法要适合胶体,故避免用化学试剂;测定方法容量要大,以适应处理大体积的样品。Salbu 等[104]用空心纤维超滤、透析及 γ 谱仪测定了核废水中不同重量颗粒中的放射性核素的量。用 H1P 100-20, H1P 10-20, H1P-43 的中空纤维进行超滤,可分别载留 10^5, 10^4, 10^3 道尔顿分子量的颗粒,液体用 69×10^3Pa 的压力流过中空纤维进行超滤。采用膜孔径约为 5nm 的透析袋装入 100mL 水样进行透析,此过程相当于载留重量为 10^4 道尔顿的颗粒。测定前先在水样中加入^{134}Cs示踪物和无载体的^{65}Zn,然后分别用不同的中空纤维和透析袋进行颗粒分离,分离所得样品用 γ 谱仪检测。中空纤维超滤后的样品用高纯 Ge 探测器,计数时间为 50 000s。透析袋透析后的样品用 Ge(Li)探测器,计数时间为 50 000s,对示踪实验,计数时间为 3 600s。测定瑞典核电站废水中放射性核素所得结果见表 8-9-3。

表 8-9-3 瑞典核电站废水中放射性核素的浓度(Bq/L)

核素	^{51}Cr	^{54}Mn	^{58}Co	^{60}Co	^{65}Zn	^{95}Zr	^{95}Nb	^{124}Sb	^{125}Sb	^{137}Cs
浓度	83±9	50±2	68±2	244±3	61±4	31±3	44±2	51±3	22±3	12±1

从中空纤维超滤和透析结果比较可得,超滤比透析吸附小,处理容量大,速度快,效果好。对不同重量颗粒中放射性核素测定结果表明,核电站废水中放射性核素大量是以胶体、准胶体和颗粒形式存在。对核废水放置不同时间及用海水、湖水等稀释后样品中不同颗粒中放射性核素的量的测定,可用于其惰性形式和生物活性形式间转换的动力学研究。

四、食品中放射性强度的测定

核事故所泄漏的放射性污染物中,以^{90}Sr和^{137}Cs毒性最强,它们放射出 β 粒子,直接危害人类健康。国内、外常用减钾总 β 放射性测定法来确定食品中的放射性活度[105]。国内现行标准方法采用四苯硼钠化学法测定钾含量,以较长时间计数测定总 β[106,107]。邹明强等[108]用原子吸收法为基础,提出了食品中减钾总 β 放射性的快速

测定方法。

样品(玉米、大豆)经水洗,晾至表面水刚除尽后立即称量,于 105~110℃ 下烘干,加热,炭化至无烟,再置高温炉内在低于 450℃ 下灰化 12~24h,直至样品呈白色或灰白色疏松粉末。将样品置干燥器内冷却,称灰重,计算样品的灰样比,然后研细到 150~180μm,于 110℃ 烘干后放入干燥器内待测。准确称取灰样 0.100 0g 于 50mL 烧杯中,以 3mL HNO_3(1+1)浸溶,加少量水,于电热板上加热溶解,冷却后转移至 100mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,用原子吸收光谱于 404.4nm 次灵敏工作线可测定食品中高含量的钾,按下次计算试样中^{40}K 的放射性强度 A_1(Bq/kg)

$$A_1=\frac{26.4\times10^{-6}\times C\times V\times M}{W_1}$$

式中,C 为用原子吸收光谱测得的钾浓度(μg/g);V 为定容体积(mL);M 为灰样比,灰(g)/试样(kg);W_1 为测钾用试样灰量(g)。称取灰样 10.00g 置于测量盘内,均匀辅开,用压样器压紧,按本底—样品—氯化钾标准源—本底的顺序,以 β 放射性测量仪测定总 β 放射性强度 A_2(Bq/kg),计算式为

$$A_2=\frac{0.016\,7\times n_{净}\times M}{\eta\times W_2}$$

式中,$n_{净}$ 为测得净计数率(计数/min);η 为仪器探测效率(%);W_2 为测总 β 用试样灰量(g)。以 A_2 值减去 A_1 值即为减钾总 β 放射性强度 A(Bq/kg)。如用 A 值与试样中可能存在的要求最严的一种同位素^{90}Sr 的限制浓度进行对照,若小于该限制浓度,即判定所测样品未受放射性物质污染。经优化试验,总 β 放射性测定中,氯化钾标准源测量时间 10min、玉米样品测量时间 5min、大豆样品测量时间 4min,为选出最佳测量时间。多次测量结果表明,氯化钾标准源及试样的放射性测量的相对标准误差分别不超过 ±1% 和 ±2%,满足放射性测量的要求。用此法对国家标准物质 GBW 08504 甘蓝、GBW 08551 猪肝中钾含量进行测定,测量值与标示值相符合。回收率和精密度试验结果满意。

五、环境试样中长寿命放射性核素的测定

Kim 等[109]用高分辨电感耦合等离子体质谱法(HR-ICP-MS)测定了环境试样中长寿命放射性核素,如^{99}Tc, ^{226}Ra, ^{232}Th, ^{237}Np, ^{238}U, ^{239}U 和^{240}Pu 的含量。HR-ICP-MS 比常用的 ICP 四极杆质谱计在结构上有所改进,采用二次聚焦质量分析器来达到高分辨和高灵敏度,同时采用超声喷雾器来增加样品到达等离子体的数量,其结构见图 8-5。

HR-ICP-MS 的操作条件见表 8-9-4、表 8-9-5。

表 8-9-4 HR-ICP-MS 操作条件

ICP 参数	
射频能源	1.2kW
冷却气体流速	13L/min
辅助气体流速	0.5L/min
样品提升速度	1.1mL/min
雾化气体流速	2.0mL/min
超声雾化器参数	
样品提升速度	2mL/min
加热器温度	120℃
冷凝器温度	1℃
接口参数	
负载线圈至孔隙距离	7min
孔隙直径	1min
二次聚焦质量分析器参数	
高分辨磁场源	2.4A
加速电压	4.0kV

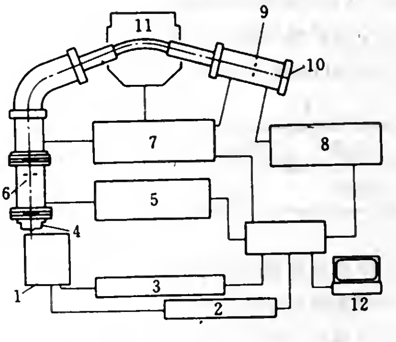


图 8-5 高分辨电感耦合等离子体质谱仪结构示意图

1—ICP 炬箱;2—气体控制器;3—发生器;
4—膨胀室;5—能源电子设备;
6—能源狭缝;7—光谱仪电子设备;
8—收集器电子设备;9—收集器狭缝;
10—收集器;11—磁铁;12—计算机

表 8-9-5　各元素分析条件表

元素	数据采集质量范围(u)	多通道分析器(通道数)	延滞时间(ms)	一个峰的搜索通道	吹扫次数	元素	数据采集质量范围(u)	多通道分析器(通道数)	延滞时间(ms)	一个峰的搜索通道	吹扫次数
Tc	98.8～99.3	50	640	24	5	U	237.4～238.8	50	640	24	3
Ra	225.4～226.6	50	640	24	5	Np	236.4～237.6	50	640	24	3
Th	231.4～232.6	50	640	24	3	Pu	238.4～240.6	50	640	24	3

用 HR-ICP-MS 测定长寿命放射性核素的检测限见表 8-9-6。

表 8-9-6　HR-ICP-MS 测定长寿命放射性核素的检出限(带有超声喷雾器)

核素	半衰期(年)	检出限(pg/mL)	核素	半衰期(年)	检出限(pg/mL)
^{99}Tc	2.14×10^{5}	0.008	^{237}Np	2.14×10^{6}	0.02
^{226}Ra	1.6×10^{3}	0.006	^{238}U	4.47×10^{9}	0.02
^{232}Th	1.41×10^{10}	0.02	^{239}Pu	2.41×10^{4}	0.05
			^{240}Pu	6.57×10^{3}	0.04

一般来说，采用超声雾化器比不用超声雾化器灵敏度要提高 10 倍，除^{232}Th和^{238}U以外，其它核素的检出限均在 2～8fg/mL。^{232}Th和^{238}U的相对较高的检出限起因于“记忆效应”或“高本底值”。用 HR-ICP-MS 和 ICP-MS 测定^{240}Pu和^{239}Pu比例的结果见表 8-9-7。

表 8-9-7　HR-ICP-MS 和 ICP-MS 测定$^{240}Pu/^{239}Pu$比例的结果

参数	ICP-MS	HR-ICP-MS
操作条件		
质量范围	238～245	238.8～240.4
多通道分析器通道数	512	50
一个峰搜索的通道数	—	24
延滞时间	80ms	640ms
吹扫次数	3200	5
$^{240}Pu/^{239}Pu$之比*	0.256	0.243
准确度	6.2%	0.8%
精密度(RSD)	25.4%	2.0%

* 国家实验室标定值为 0.241。

参　考　文　献

[1]　唐任寰，(1988)，大学化学，3(3)，1.
[2]　唐任寰、宿明明、罗锋等，(1987)，无机化学学报，3(3)，91.
[3]　刘元方、唐任寰、张庆熹等，(1986)，北京大学学报(自然科学版)，(3)，101.
[4]　唐任寰、石进元、周维金等，(1989)，中国环境科学，9(1)，11.
[5]　王夔主编，(1996)，生命科学中的微量元素，第 2 版，北京，中国计量出版社.
[6]　栗香莲、柴麦娥、崔小莲，(1993)，微量元素与健康，10，7.
[7]　刘宗印、申红、孙玉萍等，(1995)，微量元素与健康，12，57.

[8] Roels H A, (1981), *Environ. Res.*, **26**, 217.
[9] Ellis K J, (1984), *Environ. Res.*, **23**, 216.
[10] 付云娜、陈则玲、付宇众等,(1992),海洋环境科学,**11**(2),61.
[11] 刘苹、丁炘伟、包克光,(1991),中华预防医学杂志,**25**,30.
[12] 陈国平、汪日新,(1995),微量元素研究进展,张月霞主编,北京,化学工业出版社,46.
[13] 陈树榆、张敏、林淑钦等,(1995),环境化学,**14**,169.
[14] 潘祖亭、徐勉懿、李佳,(1992),高等学校化学学报,**13**,462.
[15] 张正奇、骆国钧、曹祉祥等,(1992),湖南大学学报,**20**,47.
[16] 方宾、金家英、张玉忠等,(1995),分析试验室,**14**(4),37.
[17] 郭伊荇、刘春明、赵晓亮,(1995),分析化学,**23**,1176.
[18] 罗重庆、唐维学,(1994),光谱实验室,**11**(6),43.
[19] 吴绍祖、方文焕,(1995),分析化学,**23**,1247.
[20] 董立平、方肇伦,(1994),光谱学与光谱分析,**14**,85.
[21] 方宾、王伦、吴婷等,(1995),理化检验(化学分册),**31**,271.
[22] Aldstadt J H, Dewald H D, (1993), *Anal. Chem.*, **65**, 922.
[23] 鞠熀先、陈洪渊,(1990),分析化学,**18**,1175.
[24] 蒋文艳、吴佩君,(1993),地质实验室,**9**,100.
[25] 王松君、常平,(1992),光谱学与光谱分析,**12**,79.
[26] 李东、张小林、和丽忠等,(1992),光谱实验室,**9**,76.
[27] 赵爱东、王雁、冀平,(1995),光谱实验室,**12**(5),70.
[28] 李吉学、李新岗、叶青等,(1994),分析试验室,**13**(3),62.
[29] 庄峙厦、杨芃原、王小如等,(1994),高等学校化学学报,**15**,1297.
[30] Lucker E, Rosopulo A, Kreuzer W, (1991), *Fresenius AnaL. Chem.*, **340**, 234.
[31] Ellis K J, (1991), *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **169**, 291.
[32] 罗国安、邱家学、王义明,(1988),可见紫外定量分析及微机应用,上海科学技术文献出版社.
[33] 曾鸽鸣、林辉概、李志良,(1994),湖南大学学报,**21**(5),42.
[34] 张松林、张太强、张扬,(1996),光谱实验室,**13**(4),45.
[35] 张永康、彭涛、姚俊等,(1996),理化检验(化学分册),**32**,92.
[36] 郭忠先,(1996),分析化学,**24**,65.
[37] 郭忠先,(1996),分析化学,**24**,459.
[38] Gao Z, Li P, Zhao Z, (1991), *Microchemical Journal*, **43**, 121.
[39] 丰伟悦、钱琴芳、柴之芳,(1994),核技术,**17**,182.
[40] 章佩君、钱琴芳、丰伟悦等,(1995),微量元素研究进展,张月霞主编,北京,化学工业出版社,56 页.
[41] 徐斌、邹欣平、吴一微,(1995),分析化学,**23**,579.
[42] 徐斌、吴一微、邹欣平,(1995),分析试验室,**14**,30.
[43] Marquez M, Silva M, Perez-Bendito D, (1991), *Microchemical Jourmal*, **43**, 229.
[44] Hanna C P, Tyson J F, (1993), *Anal. Chem.*, **65**, 653.
[45] 王绪明、左德全,(1992),国外分析仪器技术与应用,(4),72.
[46] 秦文华、王春、秦化敏,(1990),理化检验(化学分册),**26**,282.
[47] 高志强、孙延一、赵藻藩,(1990),高等学校化学学报,**11**,748.
[48] 杨胜科、阎宏涛,(1995),分析科学学报,**11**(3),21.
[49] Fukushi K, Willie S N, Sturgeon R E, (1993), *Analytical Letters*, **26**, 325.
[50] 索有瑞、伊甫申、黄雅丽,(1992),分析化学,**20**,335.
[51] 宋纪蓉、王丽琴,(1996),理化检验(化学分册),**32**,33.
[52] 赵晔、张力、金贞淑等,(1996),理化检验(化学分册),**32**,37.
[53] 陈国树、张富生、罗刚,(1994),分析试验室,**13**,59.
[54] 郭德济、张毅,(1994),光谱实验室,**11**(6),49.
[55] 祁嘉义,(1996),理化检验(化学分册),**32**,152.
[56] 李通福、李凤霞,(1995),地质实验室,**11**,151.

[57] 龙际银、汪福意、卢汉兵等,(1994),华中师范大学学报(自然科学版),**28**,231.
[58] 颜晓梅、庄峙厦、王小如等,(1993),厦门大学学报,**32**,385.
[59] Uchida T, Isoyama H, Oda H, et al., (1993), *Analytica Chimica Acta*, **283**, 881.
[60] 石磊、刘世海、王佳珍,(1996),光谱实验室,**13**(2),43.
[61] 孔璋、董立平、王艳,(1996),沈阳药科大学学报,**13**,56.
[62] Jurasovic J, Telisman S, (1993), *J. Anal. Atomic Spec.*, **8**, 419.
[63] 贺宝芝、梁永,(1995),中华劳动卫生职业病杂志,**13**,366.
[64] 尹起范、吴香兰、崔胜云等,(1993),分析化学,**21**,868.
[65] Matysik F, Werner G, (1993), *Analyst.*, **108**, 1523.
[66] 杨树德、徐家明、沈芊等,(1990),中华医学检验杂志,**13**(2),71.
[67] Caroli S, Alimontia A, Petrucci F, et al., (1991), *Anal, Chimica Acta.*, **248**, 241.
[68] 赵墨田、王军,(1995),核化学与放射化学,**17**,38.
[69] Stroh A, (1993), *Atomic Spectroscopy*, **14**(5), 141.
[70] Lücker E, Rosopulo A, Kreuzer W, (1991), *Fresenius J. Anal. Chem.*, **340**, 234.
[71] Lücker E, Thorius-Ehrler S, (1993), *Fresenias J. Anal. Chem.*, **346**, 1072.
[72] Lücker E, Mcuthen J, Kreuzer W, (1993), *Fresenius J. Anal. Chem.*, **346**, 1068.
[73] 童永彭、张勇平、徐耀良等,(1994),核技术.**17**,106.
[74] Li M, Sheng K, Chin P, (1981), *Nucl Instr. Methods*, **181**, 37.
[75] Gercken B, Barne S, (1991), *Anal. Chem*, **63**, 283.
[76] 田惠军、廖杰,林春竹等,(1991),中草药,**22**,19.
[77] 陶学益、陈小珍、胡建军等,(1995),地质实验室,**11**(2),65.
[78] 曾力、唐莉,(1993),岩矿测试,**12**(4),296.
[79] 赵玉华、郝秀红、周培德等,(1993),原子能科学技术,**27**(1),70.
[80] 罗达玲、张纯祥、杨健明等,(1993),原子能科学技术,**27**(1),78.
[81] 赵崇德,(1993),原子能科学技术,**27**(1),62.
[82] 姜会侠、赵永成、刘庆芬,(1992),环境科学,**13**(2),76.
[83] Byrne A R, Benedik L, (1991), *Sci. Total Envir.* **107**, 143.
[84] Miller T J, (1991), *Anal. Let.*, **24**(4), 657.
[85] Decambox P, Mauchien P, Moulin C, (1991), *Applied Spectroscopy*, **45**, 116.
[86] Allain P, Berre S, Premel-labic A, et al., (1991), *Analytica Chimica Acta*, **251**, 183.
[87] Gonzales E R, Gladney E S, Boyd H A, et al., (1988), *Health Physics*, **55**, 927.
[88] Ghods-Esphahani A, Veselshy J C, Zepeda E, et al., (1990), *Radiochimica Acta*, **50**, 155.
[89] Stewart B D, (1989), *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, **137**, 213.
[90] Mohite B S, Patil J M, Zambare D N, et al., (1993), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 3639.
[91] Shiraishi K, Takaku Y, Yoshimizu K, et al., (1991), *J. Anal. Atomic Spec.*, **6**, 335.
[92] 潘万德、晋军、张峡,(1991),四川大学学报(自然科学版),**28**,186.
[93] 吴锦海、袁政安,(1993),微量元素与健康研究,**10**,46.
[94] De Goejy J J M, Rasmussen C E, (1993), *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **175**, 325.
[95] Dang H S, Pullat V R, Pillai K C, (1992), *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **162**, 163.
[96] Igarashi Y, Kawamura H, Shiraishi K, (1989), *J. Anal. Atomic. Spec.*, **4**, 571.
[97] Kawamura H, Igarashi Y, Shiraishi K, (1990), *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **138**, 103.
[98] 吕慧敏、候庆梅、李文元,(1992),辐射防护,**12**,69.
[99] Wild E, Steffan I, (1991), *Radiochimica Acta*, **54**, 85.
[100] Twiss P, Watling R J, (1994), *Atomic Spectroscopy*, **15**, 36.
[101] 林莲卿、闻慧芬,(1990),中华放射医学与防护杂志,**10**,257.
[102] Takizawa Y, Zhao L, Yamamoto M, et al., (1990), *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **138**, 145.
[103] 马俊杰、吴洪竹,(1992),中华预防医学杂志,**26**,248.
[104] Salbu B, Bjornstaad H E, (1990), *J Radioanal. Nucl. Chem.*, **138**, 337.
[105] 李泽瑶,(1987),中国商检,(2),34.

[106] 中华人民共和国专业标准(ZBX 04025—87),出口食品中总β(减去钾-40)放射性浓度检验方法.
[107] 中华人民共和国国家标准(GBn 54—81),食品放射性物质限制量标准.
[108] 邹明强、王大宁、谢淑娟,(1992),环境化学,**11**,71.
[109] Kim C K, Seki R, Morita S, et al., (1991), *J. Anal. Atomic Spec.*, **6**, 205.

第九章 正常人组织、体液中的微量元素含量

世界万物都由元素组成，人体也是由各种化学元素组成的，人体的化学元素组成在质和量上皆与地壳表层的元素组成相似。在研究微量元素与健康疾病关系的过程中积累了大量的正常人组织、体液中微量元素含量数据，在正常情况下，正常人组织、体液中微量元素的含量是在一定范围内的，称为正常值，它反映了人体对微量元素的摄入水平和健康状况。当组织、体液在一定程度上的微量元素含量偏离正常值时，我们应当考虑到它和某些病变的关系，也许它是某些病变的结果，或者是某些疾病的启动因子或者兼而有之。在这种情况下进行监控，合理调整(增加或减少)某些微量元素的摄入量甚至增加其排泄量对于保障人们健康是有积极意义的。当然，在考虑组织、体液中微量元素的含量时注意到一些微量元素之间的协同或拮抗作用也是十分有意义的，如在众多的微量元素数据研究中许多研究者十分关心 Cu/Zn 关系，铜锌比指出 Cu/Zn 的变化也是一个十分重要的因素，和许多疾病有关。

本章列出了正常人组织、体液中微量元素含量数据。对临床诊断、防治疾病具有参考价值。

第一节 正常人体组织中的微量元素含量

表 9-1-1 南宁胎儿脑组织中元素含量[53]

元素	分析结果	元素	分析结果
Al(ng/g)	499.92±92.07	Fe(μg/g)	2.90±1.20
Ca(μg/g)	51.58±11.00	Li(ng/g)	11.84±3.50
Co(ng/g)	31.74±20.26	Mn(ng/g)	248.83±80.60
Cr(ng/g)	43.64±18.04	Se(ng/g)	217.74±70.44
Cu(μg/g)	0.73±0.66	Zn(μg/g)	5.63±1.10

表 9-1-2 人脑脊液微量元素临床正常值[60]

元 素	年 龄	正常值
Fe		5.7μmol/L(32μg/dL)
Mg		1.1～1.4mmol/L(2.7～3.3mg/dL)
Br	<15	1.5mmol/L(12mg/dL)
	16～40	0.88mmol/L(7mg/dL)
	>40	0.63mmol/L(5mg/dL)
Cu		2.8～6.5μmol/L(18～41μg/dL)
Pb		0.48μmol/L(10μg/dL)

表 9-1-3 不同作者报道的心肌中元素的含量

元素	地区	观测对象	样品状态	分析结果(μg/g)	参考文献
Al	南宁	胎儿		0.97±0.26	[53]
	长春	成人	干	12.8	[54]
B	长春	成人	干	12.3	[54]

续表

元素	地区	观测对象	样品状态	分析结果(μg/g)	参考文献
Ca	长春	成人	干	241	[54]
Cd	长春	成人	干	0.11	[54]
Co	长春	成人	干	0.15	[54]
	南宁	胎儿		0.057±0.17	[53]
Cr	长春	成人	干	1.00	[54]
	南宁	胎儿		0.084±0.36	[53]
	北京	成人		0.035	[2]
Cu	长春	成人	干	17.6	[54]
	南宁	胎儿		1.15±0.53	[53]
Fe	南宁	胎儿		24.74±7.57	[53]
	长春	成人	干	278	[54]
Mg	长春	成人	干	1 309	[54]
Mn	南宁	胎儿		0.30±0.12	[53]
	长春	成人	干	1.31	[54]
Mo	长春	成人	干	0.326	[54]
Se	南宁	胎儿		0.357±0.084	[53]
	长春	成人	干	0.093 5	[54]
Sr	长春	成人	干	0.22	[54]
Zn	南宁	胎儿		19.3±3.8	[53]
	长春	成人	干	153	[54]

表 9-1-4　不同国家成人肺微量元素含量(μg/g 湿重或干重)[55]

元素	前联邦德国(1978)	瑞典(1980)	美国(1978)	日本(1981)	比利时(1982)	意大利(1990)*
Se	0.087～0.23	0.044～0.22	4.1(0.46～26)	—	—	0.7±0.3
Zn	10～23.1	6.1～24	98.4(22～780)	77±22	54.5±10.5	74.2±75.6
Cu	1.1～4.8	0.62～1.44	8.83(0.83～62)	9.5±3.8	7.5±2.1	—
Fe	62～293	122～1 448	—	740±180	1 050±630	1 700±1 400
Mn	0.13～2.5	0.016～0.11	1.2(0.09～8.1)	1.1±0.53	—	—
Cd	<0.2～2.3	0.001～0.17	0.62(0.08～6.5	1.6±0.97	—	—
Ni	0.016～0.47	—	—	0.73±0.33	0.4±0.25	—
Co	—	—	—	—	—	0.116±0.053
Pb	0.21～1.21	0.004～0.17	1.72(0.08～41)	1.3±0.66	—	—
As	0.10～0.113	0.001～0.018	—	—	—	—
Hg	—	—	—	—	—	0.373±0.996

* 参考文献[56]。

表 9-1-5　北京、日本和欧美成人肺中的铬含量(μg/g 干重)[57]

地区	日本	欧美	北京
含量	0.28	0.082	0.26

表 9-1-6　不同国家和地区成人肝组织中微量元素含量(μg/g 湿组织)[58]

国家和地区	Zn	Cu	Mn	Cr	Cd
美国(1963)	—	6.6	1.3	0.009	2.3
非洲(1965)	—	7.7	1.3	0.010	0.6
近东(1965)	—	7.8	1.2	0.030	1.9
远东(1965)	—	13.2	1.2	0.020	5.3
瑞典(1965)	—	7.7	1.9	0.030	1.9
印度(1970)	—	5.2	1.4	—	—
比利时(1977)	—	6.0	1.4	0.005	2.6
芬兰(1972)	—	3.4	0.7	—	0.7
英国(1979)	—	7.1	1.4	0.045	0.9
日本(1980)	97*	13	1.3	0.49	6.3
新西兰(1982)	—	8.2	1.3	—	1.9
前南斯拉夫(1984)	—	7.7	1.3	—	1.6
前联邦德国(1987)	—	6.4	—	—	1.0
加拿大(男)(1990)	—	5.9	1.5	0.043	2.4
(女)		5.5	1.6	0.056	2.7
辽宁(1989)*	49	8.7	1.7	—	1.3
长沙(1989)*	54.4	7.9	1.1	—	1.6
北京(1994)	—	—	—	0.079	—

* 参考文献[59]。

表 9-1-7　北京、日本和欧美成人肝脏中的铬含量(μg/g 干重)[57]

地区	日本	欧美	北京
含量	0.106	0.080	0.079

表 9-1-8　意大利成人脾组织中的元素含量(M ± SD)[56]

元素	n	样品状态	含量
Co(ng/g)	13	干	73.8 ± 68.4
Cs(μg/g)	13	干	0.5 ± 0.35
Fe(μg/g)	13	干	1 800 ± 1 500
Hg(ng/g)	13	干	116 ± 135
Sb(ng/g)	11	干	52.9 ± 63.3
Sc(ng/g)	10	干	2.8 ± 5.6
Se(μg/g)	13	干	0.9 ± 0.4
Zn(μg/g)	13	干	76.7 ± 38.5

表 9-1-9　不同国家和地区人体肾组织中的微量元素含量(μg/g)[59]

国家/地区	Zn	Cu	Mn	Cd
美国	4 500	260	84	2 800
新西兰	100	10.6	3.8	—
日本	38	2.4	0.8	53
辽宁	38	6.6	1.0	10.1
长沙	48.5	3.2	1.0	28.9
近东	3 300	350	74	1 600
远东	6 000	440	71	4 200

表 9-1-10　北京、日本和欧美成人肾脏中的铬含量(μg/g 干重)[57]

地区	日本	欧美	北京
含量	0.08	0.033	0.031

表 9-1-11　人体骨骼中的矿物元素含量(M ± SD, μg/g 干重)[61]

国家(例数)	报道时间	Al	Fe	Pb	V	Ca
委内瑞拉(14)	1992	12.6 ± 10.9	263.4 ± 183.5	7.0 ± 6.6	1.4 ± 1.3	377.2 ± 105.2
法国(12)	1990	2.67 ± 1.42	19.02 ± 13.04	13.73 ± 8.05		238.7 ± 16.0
澳大利亚	1986	25.7 ± 4.3				229 ± 14
比利时(10)	1986	<10		6.3 ± 1.1		96.9 ± 58.0
英国	1985	9.3 ± 2.9				
加拿大(137)	1989			9.58 ± 0.81		
日本(7)	1990				0.31 ± 0.05	

表 9-1-12　人胎盘组织中的微量元素含量(M ± SD, μg/g)[62]

元素	*n*	含量	参考文献
Cu	44	2.981 ± 1.169	[62]
	58	0.84 ± 0.08	[63]*
Fe	42	242.0 ± 92.27	[62]
Mn	44	1.170 ± 0.501	[62]
	63	0.15 ± 0.05	
Se	35	0.532 ± 0.175	[62]
	12	0.37	[63]
Zn	44	94.13 ± 31.97	[62]
	58	8.36 ± 1.92	[63]
Pb	33	1.886 ± 0.751	[152]
Cd	44	0.603 ± 0.286	[152]

注:带“*”者为湿组织。

表 9-1-13　胎儿三种腺体无机元素含量(M ± SD, μg/g)[64]

腺体	胎龄	Fe	Mg	Ni	Zn	Cu
甲状腺	9～10	127.07 ± 7.86	132.02 ± 11.52	0.73 ± 0.25	21.71 ± 1.42	2.43 ± 0.16
	7～8	158.01 ± 8.20	177.93 ± 8.52	0.92 ± 0.32	19.00 ± 1.30	2.35 ± 0.34
	5～6	164.01 ± 7.54	229.05 ± 17.01	1.83 ± 0.12	16.89 ± 1.80	2.25 ± 0.17
	3～4	169.21 ± 8.21	234.51 ± 14.01	2.01 ± 0.08	15.01 ± 2.01	1.90 ± 0.15
胸腺	9～10	75.63 ± 2.92	127.71 ± 5.94	0.33 ± 0.03	14.36 ± 0.46	2.67 ± 0.33
	7～8	120.46 ± 9.01	177.05 ± 7.43	0.66 ± 0.05	17.24 ± 0.80	2.83 ± 0.22
	5～6	149.14 ± 7.94	227.05 ± 17.50	7.87 ± 0.02	21.20 ± 0.73	3.02 ± 0.41
	3～4	193.73 ± 8.44	235.36 ± 13.76	1.26 ± 0.03	22.99 ± 0.06	4.02 ± 0.33
肾上腺	9～10	101.20 ± 3.01	214.13 ± 9.81	0.67 ± 0.02	24.22 ± 1.08	4.57 ± 0.11
	7～8	105.99 ± 5.03	230.13 ± 9.96	0.76 ± 0.02	25.76 ± 0.93	6.01 ± 0.56
	5～6	113.00 ± 4.02	236.12 ± 7.01	0.80 ± 0.04	26.99 ± 0.70	7.20 ± 0.59
	3～4	124.41 ± 5.25	241.02 ± 10.86	0.95 ± 0.03	28.00 ± 0.43	8.24 ± 0.53

表 9-1-14　人体动脉的无机元素含量(M ± SD, μg/g 干重)[66]

元素	主动脉(n = 41)	冠状动脉(n = 24)	大脑动脉环(n = 38)
Ca	7 800 ± 4 500	575 ± 224	1 400 ± 1 300
Fe	160 ± 98	315 ± 152	409 ± 291
Cu	14.8 ± 5.1	14.1 ± 5.9	12.5 ± 5.9
Zn	97.6 ± 33.1	99.3 ± 29.3	122 ± 33
F*	148.0	—	—
Pb	2.49 ± 1.81	ND	ND

注:ND 未检出, * 参考文献[65]。

表 9-1-15　不同年龄组成人主动脉元素含量(M ± SD, μg/g 干重)[67]

年龄	人数	样本数	Zn	Cu	Ca	Mg
<49	14	14	173.4 ± 137.8	13.5 ± 7.2	3085.5 ± 459.1	377.0 ± 45.2
>50	10	14	240.9 ± 126.1	11.0 ± 4.3	7580.4 ± 5007.0*	566.3 ± 148.0*

注: * 与<49 岁组比较, $P<0.01$。

表 9-1-16　美国成人眼组织中元素含量(M ± SD, μg/g)[68]

元素	角膜(n)	虹膜(n)	玻璃体(n)	晶状体(n)
Ag	0.38 ± 0.15(20)	0.174 ± 0.025(20)	0.069 ± 0.018(18)	0.087 ± 0.011(16)
Au	0.021 3 ± 0.008 3(10)	0.061 ± 0.023(14)	0.045 ± 0.028(8)	0.007 0 ± 0.002 9(8)
Ba	1.78 ± 0.85(4)	47 ± 16(12)	3.28 ± 0.94(9)	1.31 ± 0.88(4)
Br	4.4 ± 1.5(17)	40 ± 17(15)	17.7 ± 1.4(17)	1.24 ± 0.09(19)F
Ca	2 031 ± 1 597(7)	496(1)	1 855 ± 382(6)	418 ± 223(6)
Ce	0.175 ± 0.077(10)	1.3 ± 1.1(13)	1.02 ± 0.93(7)	0.112 ± 0.058(6)
Co	0.029 ± 0.003(20)	0.091 ± 0.007(20)	0.034 ± 0.008(19)	0.006 ± 0.001(19)
Cr	1.38 ± 0.48(20)	1.61 ± 0.27(20)	1.21 ± 0.52(19)	0.47 ± 0.19(19)
Cs	0.14 ± 0.12(20)	0.113 ± 0.011(20)	0.066 ± 0.01(19)	0.02 ± 0.003(19)
Eu	0.013 ± 0.003(20)	0.047 ± 0.009(20)	0.014 ± 0.005(19)	0.002 ± 0.000 4(18)
Fe	43.1 ± 5.0(20)	192 ± 16(20)	29.6 ± 4.8(19)	9.4 ± 2.8(19)
Hf	0.007 ± 0.003(9)	0.025 ± 0.010(6)	0.011 ± 0.004(5)	0.010 ± 0.007(7)
Hg	0.113 ± 0.04(20)	2.3 ± 1.1(20)	0.31 ± 0.20(18)	0.055 ± 0.022(14)
K	2 336 ± 573(11)	3 669 ± 555(14)	15 602 ± 3 811(11)	4 803 ± 226(19)
La	—	1.73 ± 0.85(7)	8.2 ± 3.6(3)	0.097 ± 0.023(4)
Mo	35.0 ± 8.9(11)	?	—	—
Na	17 460 ± 936(20)	12 420 ± 1 051(20)	176 289 ± 20 054(19)	4 064 ± 360(19)
Ni	1.82 ± 0.5(11)	1.05 ± 0.16(4)	1.34 ± 0.78(9)	1.51 ± 0.84(7)
Rb	1.13 ± 0.15(20)	5.5 ± 1.0(20)	8.1 ± 1.5(19)	3.0 ± 0.6(19)
Sb	0.18 ± 0.09(20)	4.1 ± 0.6(20)	0.21 ± 0.09(19)	0.02 ± 0.007(19)
Se	0.29 ± 0.025(20)	3.73 ± 0.36(20)	0.60 ± 0.14(19)	0.50 ± 0.03(19)
Sn	0.97 ± 0.45(3)	2.81 ± 0.15(3)	0.71 ± 0.28(3)	1.62 ± 0.99(3)
Zn	22.7 ± 3.9(20)	116 ± 13(20)	13.9 ± 2.2(19)	18.7 ± 1.6(19)

表 9-1-17　不同国家或地区人体胰组织中的微量元素含量(中位数,单位 μg/g)[59]

国家/地区	Zn	Cu	Mn	Cd	Ni	Pb
美国*	2 200	135	100	80	—	—
新西兰	92.9	4.1	2.7	—	—	—
日本	31	1.5	1.0	1.6	—	—
长沙	30.6	1.4	0.9	1.1	0.3	0.6
近东*	1 900	170	92	76	—	—
远东*	2 800	150	85	190	—	—

注:带"*"号者为干组织。

表 9-1-18　印度成人乳房组织中的元素含量(M±SD, $n=30$)[172]

元素	含量	元素	含量	元素	含量
As(ng/g)	19.1±14.6	Fe(μg/g)	99.9±136.6	Rb(μg/g)	6.3±4.8
Br(μg/g)	17.3±11.7	Hg(ng/g)	40.9±8.5	Sb(ng/g)	5.8±3.4
Cl(mg/g)	2.16±1.96	K(mg/g)	0.98±0.98	Sc(ng/g)	4.5±2.4
Co(μg/g)	0.21±0.08	Mg(mg/g)	1.01±0.37	Se(μg/g)	0.57±0.28
Cr(μg/g)	1.73±1.55	Mn(μg/g)	0.57±0.25	Sr(μg/g)	0.18±0.08
Cs(μg/g)	1.35±1.16	Na(mg/g)	2.04±1.55	Zn(μg/g)	40.1±15.3
Cu(μg/g)	16.5±15.9	P(mg/g)	2.86±1.60		

表 9-1-19　皮肤中的微量元素含量(μg/g 湿重)[69]

元素	含量	元素	含量
As	0.04	Mn	0.1
Cd	0.3	Ni	0.1
Cr	0.1	Pb	1.0
Cu	0.8	Zn	10
Hg	0.1		

第二节　正常人血液中的微量元素含量

一、健康人全血微量元素含量

表 9-2-1　不同地区健康人全血微量元素含量(M±SD, μg/mL)[1]

地区	n	Cu	Zn	Mn	Mg	Fe
贵阳*	475	0.84	7.76	0.060	37.6	425.1
上海	371	0.85±0.32	4.34±1.08	0.054±0.03	24.5±4.2	408.3±71.7
南京	43	0.90±0.06	5.55±0.27	0.02±0.01	32.9±1.4	368.4±62.6
长春	20	0.73±0.08	7.1±1.4		36.5±4.8	
英国	168	1.20±0.02	6.70±0.05	0.09±0.03	46.4±6.6	

*以中位数表示。

表 9-2-2 贵阳市不同年龄健康人全血微量元素含量(中位数，μg/mL)[1]

组别	n	Cu	Zn	Mn	Mg	Fe
18～30	235	0.845	7.950	0.063	38.33	439.46
31～40	82	0.837	7.607	0.062	36.76	426.68
41～50	98	0.846	7.386	0.060	36.70	408.00
51～60	37	0.849	6.998	0.044	34.78	382.09
>61	23	0.863	7.591	0.056	35.96	409.56

表 9-2-3 湖南健康成人全血微量元素含量(M±SD，μmol/L)[2]

元素	n	含量	中位数	最小值	最大值
Zn	951	104.0±15.0	104.0	70.1	148.0
Fe	885	8 580.0±1 003.0	8 520.0	5 925.0	11 706.0
Ni	791	5.53±1.82	5.10	2.38	14.45
Cr	810	1.00±0.42	0.96	0.32	9.23
Mn	761	1.04±0.31	1.04	0.36	1.77
V	923	4.36±1.46	4.12	1.18	11.38

表 9-2-4 湖南不同性别健康成人全血微量元素含量(M±SD，μmol/L)[2]

元素	男性(n)	女性(n)
Zn	106.0±16.0(422)	102.0±14.0(529)
Fe	8942.0±1039.0(387)	8294.0±872.0(489)
Ni	5.44±1.77(337)	5.59±1.86(454)
Cr	1.01±0.55(338)	1.00±0.30(472)
Mn	1.03±0.31(327)	1.05±0.31(434)
V	4.37±1.53(403)	1.08±1.40(520)

表 9-2-5 湖南成年居民全血 Zn，Cu，Se 水平(M±SD)[3]

年龄(岁)	n	Zn(μg/g)	Cu(μg/g)	n	Se(ng/g)
30～	40	4.71±1.42	1.07±0.51	32	143.54±32.13
45～	40	4.59±1.89	1.04±0.69	24	144.35±31.46
60～	30	3.54±1.85	0.77±0.29	15	120.56±40.31

表 9-2-6 湖南不同年龄健康成人全血微量元素含量(M±SD，μmol/L)[2]

元素	15 岁～(n)	20 岁～(n)	30 岁～(n)	40 岁～(n)	50～60 岁(n)
Zn	103±14(142)	106±15(266)	104±15(227)	104±15(173)	101±14(138)
Fe	8 792±958(135)	8 676±1 056(239)	8 473±986(219)	8 419±959(169)	8 324±958(118)
Ni	5.55±1.59(87)	5.36±1.80(231)	5.61±1.97(205)	5.77±1.92(44)	5.69±1.85(119)
Cr	1.03±0.88(99)	1.00±0.31(231)	1.01±0.32(204)	1.07±0.35(44)	0.99±0.32(115)
Mn	1.01±0.30(99)	1.01±0.32(227)	1.06±0.30(182)	1.01±0.32(155)	1.00±0.30(97)
V	5.00±1.62(131)	4.13±1.36(262)	4.30±1.35(224)	4.22±1.46(178)	4.37±1.53(125)

表 9-2-7　东北三市八岁儿童血中微量元素含量(mg/L)[4]

元素	哈尔滨		长春		沈阳	
	n	*M* ± *SD*	*n*	*M* ± *SD*	*n*	*M* ± *SD*
F	148	0.434 ± 0.050	128	0.523 ± 0.055	138	0.489 ± 0.024
Zn	147	4.73 ± 1.11	132	4.50 ± 0.90	143	4.82 ± 0.71
Cu	145	1.018 ± 0.177	132	1.014 ± 0.178	143	0.843 ± 0.110
Mn	116	0.036 ± 0.030	123	0.025 ± 0.019	127	0.042 ± 0.026
Se	145	0.123 ± 0.016	133	0.122 ± 0.020	143	0.168 ± 0.024
Fe	147	449.1 ± 64.8	132	426.6 ± 66.3	143	376.2 ± 46.3
Sr	122	0.082 ± 0.055	123	0.033 5 ± 0.013	125	0.020 ± 0.010
Mo	125	0.007 ± 0.005	124	0.007 ± 0.005	126	0.009 ± 0.007

表 9-2-8　广西 3～6 岁儿童全血中微量元素含量(M ± SD, μg/g)[5]

年龄(岁)	n	Ca	Mg	Zn	Mn*	Fe	Cu
3	25	66.83 ± 9.18	35.48 ± 3.58	4.50 ± 0.89	27.36 ± 8.11	412.21 ± 27.16	0.82 ± 0.14
4	112	66.20 ± 7.90	36.69 ± 5.37	4.68 ± 0.84	21.44 ± 7.73	428.73 ± 53.61	1.02 ± 0.19
5	88	62.13 ± 6.52	36.94 ± 4.24	4.56 ± 0.78	24.07 ± 9.0	405.31 ± 55.82	0.97 ± 0.16
6	83	66.54 ± 4.93	36.20 ± 3.58	4.66 ± 0.84	25.61 ± 10.26	403.61 ± 34.94	0.93 ± 0.19

注：* 为 ng/g。

表 9-2-9　湖南省青少年全血 Zn, Cu, Se, Zn/Cu 水平(M ± SD)[3]

年龄(岁)	*n*	Zn(μg/g)	Cu(μg/g)	Zn/Cu	*n*	Se(ng/g)
6～	39	5.15 ± 2.31	1.10 ± 0.44	5.03 ± 0.74	30	130.23 ± 25.49
13～	36	3.94 ± 1.57	0.94 ± 0.38	4.30 ± 0.68	22	120.09 ± 41.25
18～	32	4.82 ± 1.79	1.02 ± 0.55	4.53 ± 0.74	32	141.20 ± 27.65

表 9-2-10　正常人全血中铁、铜含量[6]

取样时间	分组	*n*	Fe(μg/mL)	Cu(μg/dL)
清晨空腹	男	10	504.3 ± 66.2	96.3 ± 15.6
	女	6	467.8 ± 53.6	110.2 ± 18.8
	男 + 女	16	483.7 ± 60.2	100.4 ± 16.8
夜间	男	10	496.8 ± 58.6	91.8 ± 14.7
夜间	女	6	432.9 ± 52.3	109.5 ± 17.6
	男 + 女	16	468.2 ± 55.4	100.6 ± 15.8

表 9-2-11　中国不同地区成年居民血硒水平(M ± SD)[7]

地区	硒摄入量(μg/d)(*n*)	全血硒水平(μg/mL)(*n*)
低硒区	66.3(102)	0.16 ± 0.01(62)
中硒区	196.4(158)	0.35 ± 0.02(106)
高硒区	1 333.8(149)	1.51 ± 0.05(100)

表 9-2-12　东北地区健康居民血硒含量(M ± SD, ng/mL)[8]

地点	*n*	血硒
鞍山市	54	75.6 ± 18.4
梨树镇	52	52.8 ± 10.7
密山市	60	33.4 ± 6.5

表 9-2-13　新加坡 76 名健康男性全血中的镉、铅、硒和锌的含量[10]

样品	Cd(μg/L)	Pb(μg/L)	Se(μg/L)	Zn(mg/L)
M ± SD	1.31 ± 0.78	82.6 ± 34.9	163.6 ± 28.1	6.2 ± 1.3
范围	0.1 - 3.30	33.0 - 184.0	112.2 - 238.7	3.3 - 9.4

表 9-2-14　日本健康居民血硒浓度的地区、年龄差别(M ± SD, μmol/L)[9]

年龄(岁)	市区(n)	海岸地区(n)	农村山地(n)
20～39	2.27 ± 0.37(9)	2.32 ± 0.37(35)	2.36 ± 0.39(30)
40～59	2.47 ± 0.38(136)	2.29 ± 0.35(70)	2.22 ± 0.38(53)
≥60	2.51 ± 0.44(14)	2.32 ± 0.38(79)	1.94 ± 0.39(63)

二、正常人血清微量元素含量

表 9-2-15　欧洲不同国家人群中血清硒含量

国　家	n	M ± SD(μmol/L)	方法	参考文献
匈牙利	238	0.70 ± 0.12	EAAS	[158]
希腊		0.80 ± 0.18	FLU	[159]
斯洛文尼亚	576	0.85 ± 0.34	EAAS	[160]
德国	137	0.99 ± 0.14	EAAS	[161]
南斯拉夫		1.00 ± 0.14		[159]
丹麦	198	1.06 ± 0.25	EAAS	[162]
法国		1.08 ± 0.03ª		[163]
芬兰	722	1.09 ± 0.26	EAAS	[164]
西班牙		1.10 ± 0.18	FLU	[159]
意大利	364	1.11	EAAS	[165]
瑞士	100	1.14 ± 0.23	FLU	[166]
比利时	16	1.27 ± 0.11	EAAS	[167]
葡萄牙		1.29 ± 0.13	FLU	[159]
瑞典	104	1.34 ± 0.02ª	EDXRF	[168]
英国	116	1.45 ± 0.22	HGAAS	[169]
荷兰	168	1.60 ± 0.03ª	NAA	[170]
挪威	60	1.63	EAAS	[171]

注：a 为 M ± SEM。

表 9-2-16 不同作者报道的成人血清微量元素含量[19]

元素	方法	范围	均数	n	作者
Mn	NAA	—	4.3	12	Qlehy et al., 1966
(ng/mL)	GFAAS	0.36~0.96	0.58	16	Halls et al., 1981
	NAA	2.05~2.97	2.50	16	Papavasiliou, 1961
	FA	1.90~6.50	3.24	70	Burguera et al., 1986
Fe	AAS	0.73~1.01	0.87	30	Cook et al., 1974
(μg/mL)	AAS	0.66~1.22	0.94	37	Lilis et al., 1978
	FA	0.46~1.48	0.76	70	Burguera et al., 1986
Cu	XRF	0.90~1.58	1.20	60	Stump et al., 1977
(μg/mL)	SP	1.00~2.20	1.20	—	Zhernakova, 1967
	NAA	1.02~2.87	1.64	30	Kanabrocki, 1964
	FA	0.65~1.65	1.20	70	Burguera et al., 1986
Co	SP	—	6.2	48	Butt et al., 1964
(ng/mL)	AAS	5.60~9.80	7.70	18	Muzzarelli et al., 1975
	NAA	0.8~2.4	1.6	20	Versieck et al., 1978
	FA	0.45~0.80	2.78	70	Burguera et al., 1986
Zn	AAS	0.76~1.25	0.95	67	Bower, 1966
(μg/mL)	AAS	0.73~2.34	1.23	73	Ellis, 1978
	XRF	0.63~2.34	1.23	73	Stump et al., 1977
	FA	0.67~1.44	0.98	70	Burguera et al., 1986

注：SP—分光光度法；XRF—X 衍射荧光法；NAA—中子活化分析；GF—石墨炉法；AAS—原子吸收法；FA—流动注射分析原子吸收法。

表 9-2-17 丹麦 Thule 地区格陵兰猎人血清锌、铜、硒、溴含量(M 及范围)[11]

	n	Br(mg/L)	Cu(mg/L)	Zn(mg/L)	Se(μg/L)
男性	35	5.98(3.12~9.53)	1.45(0.89~2.84)	1.14(0.80~1.88)	192(139~306)
女性	32	7.20(3.80~9.84)	1.61(1.17~3.81)	1.02(0.65~1.63)	184(55~287)
合计	67	6.78	1.54	1.10	185

表 9-2-18 法国组成人和衰老者的血清硒水平(M ± SD)[15]

分组	n	男/女	血清硒(ng/mL)	显著性
对照(<55 岁)	50	15/35	80 ± 30	
衰老(>55 岁)	16	5/11	47.5 ± 15	$P<0.005$

表 9-2-19　日本不同人群的血清硒和谷胱甘肽过氧化物酶水平(M ± SD)[12]

分组	硒含量		谷胱甘肽过氧化物酶活性	
	n	μg/L	*n*	U/L
健康男性	181	156.4 ± 39.0	181	445.4 ± 85.4
健康女性	59	151.9 ± 34.2	59	429.5 ± 85.6
不同年龄健康人				
20～29 岁	96	160.8 ± 34.6	24	460.0 ± 50.8
30～39 岁	37	163.3 ± 40.0	16	461.9 ± 96.7
40～49 岁	25	166.7 ± 51.0	6	495.0 ± 45.2
50～59 岁	29	155.3 ± 37.1	13	421.9 ± 91.8
60～69 岁	30	138.5 ± 33.0	29	419.1 ± 93.1
70～79 岁	19	135.7 ± 34.8	19	411.8 ± 89.9
80～89 岁	4	151.3 ± 22.5	4	460.0 ± 93.3

表 9-2-20　意大利成人血清中的铜锌含量(M ± SD, μg/mL)[14]

年龄(岁)	*n*	Zn	Cu
20～29	30	1.15 ± 0.37	1.06 ± 0.23
30～39	39	1.15 ± 0.40	1.01 ± 0.26
40～49	24	1.10 ± 0.40	1.08 ± 0.32
50～59	14	0.93 ± 0.28	1.19 ± 0.27

表 9-2-21　北爱尔兰成人血清铜、锌浓度(M ± SD)[13]

年龄(岁)	性别	1983～1984 年度调查			1986～1987 年度调查		
		n	Cu(μmol/L)	Zn(μmol/L)	*n*	Cu(μmol/L)	Zn(μmol/L)
25～34	男	231	15.9 ± 2.7	11.9 ± 1.7	248	16.7 ± 2.8	13.0 ± 2.1
	女	193	18.3 ± 4.4	11.3 ± 1.4	200	19.4 ± 5.0	12.2 ± 1.8
35～44	男	273	17.0 ± 3.1	12.2 ± 1.7	281	17.5 ± 2.8	13.2 ± 2.1
	女	265	18.3 ± 3.9	11.5 ± 1.4	260	18.9 ± 3.5	12.5 ± 1.8
45～54	男	330	17.5 ± 3.3	12.1 ± 1.7	298	18.3 ± 3.5	13.2 ± 2.3
	女	303	19.4 ± 3.8	11.6 ± 1.4	283	20.3 ± 3.5	12.9 ± 2.0
55～64	男	310	17.9 ± 3.3	11.8 ± 1.5	315	19.0 ± 3.5	13.3 ± 2.1
	女	294	19.8 ± 3.6	11.8 ± 1.4	291	21.6 ± 3.3	13.0 ± 2.0

表 9-2-22　不同国家或地区血清硒报道(μg/L)[16]

国家或地区	性别	*n*	M ± SD	范围
芬兰(Lieksa)	男 + 女	18	57 ± 15	
	男	8	60 ± 16	
	女	10	54 ± 15	
秘鲁	男 + 女	18	59 ± 16	

续表

国家或地区	性别	n	M ± SD	范围
希腊	男 + 女	21	63 ± 14	
德国(Western)	男 + 女	72	67 ± 13	
	男	25	66 ± 13	
	女	47	67 ± 13	
法国(Estern)	男 + 女	125	72 ± 11	43～108
芬兰	男 + 女	23	74 ± 14	54～100
捷克斯洛伐克	男 + 女	367	74	<20～296
	男	176	72	21～210
	女	191	76	<20～296
丹麦	男 + 女	288	80 ± 11	42～145
	男	154	81 ± 12	42～145
	女	134	79 ± 9	51～110
法国(Paris)	男 + 女	38	82 ± 11	51～110
意大利(Southern)	男	364	—	26～187
西班牙(Barcelona)	男 + 女	28	87 ± 14	
瑞典(Malmo)	男 + 女	52	90 ± 14	
荷兰	男 + 女	36	93 ± 12	
葡萄牙(Lisbon)	男 + 女	27	102 ± 10	
英国(Ipswitch)	男 + 女	20	107 ± 13	
芬兰(Utsjoki)	男 + 女	23	108 ± 33	
	男	12	109 ± 35	
	女	11	106 ± 32	
英国(London)	男 + 女	22	109 ± 14	
日本(Nagasaki Prefecture)	男	84	111 ± 19	65～157
	女	145	107 ± 16	67～170
秘鲁(Lima)	男 + 女	20	117 ± 18	
以色列(Yavne)	?	36	119 ± 23	
美国(Omaha, NB)	男	37	120 ± 10	
美国(Seleniferousarea, SD, WY)	男 + 女	142	196 ± 55	123～363

表 9-2-23　奥地利居民的血清硒水平(M ± SD, μg/L)[17]

年龄(岁)	男性		女性		全体	
	n	Se	n	Se	n	Se
1～9	23	49 ± 13	16	47 ± 16	39	48 ± 14
10～19	10	53 ± 18	16	52 ± 22	26	53 ± 20
20～69	164	67 ± 24	327	70 ± 24	491	69 ± 24
70～89	24	51 ± 25	50	61 ± 24	74	58 ± 24
20～89	188	65 ± 24	377	68 ± 24	565	67 ± 24

表 9-2-24　不同年龄和性别的正常人血清镍平均含量[18]

性别	年龄	n	含量(μg/L)
男	—	39	0.94
女	—	34	1.38
—	<30	29	0.76
—	30～50	30	1.37
—	50～70	6	0.73
—	>70	2	2.47

表 9-2-25　挪威不同年龄健康人血清硒含量(M ± SD, μmol/L)[7]

年龄(岁)	男		女	
	n	Se	n	Se
20～24	34	1.56 ± 0.23	30	1.43 ± 0.20
25～29	35	1.72 ± 0.32	48	1.52 ± 0.18
30～34	67	1.64 ± 0.24	44	1.54 ± 0.22
35～39	49	1.66 ± 0.23	33	1.50 ± 0.23
40～44	39	1.61 ± 0.23	29	1.49 ± 0.15
45～49	32	1.61 ± 0.27	10	1.65 ± 0.22
50～54	17	1.63 ± 0.31	—	—
合计	273	1.63 ± 0.26	194	1.51 ± 0.20

表 9-2-26　委内瑞拉健康少儿血清中的元素含量(M ± SD)[19]

月龄	性别	n	Zn(μg/dL)	Co(ng/dL)	Cu(μg/dL)	Fe(μg/dL)	Mn(ng/dL)
0～1	男 + 女	27	82.3 ± 19.0	36.5 ± 7.3	45.8 ± 7.0	46.0 ± 24.2	39.9 ± 12.1
	男	15	83.0 ± 17.5	36.1 ± 6.8	47.1 ± 7.2	46.2 ± 21.0	37.1 ± 10.7
	女	12	80.6 ± 18.5	36.9 ± 8.9	44.4 ± 6.6	45.8 ± 22.3	42.8 ± 11.0
1～11	男 + 女	53	87.0 ± 21.1	33.4 ± 6.2	90.7 ± 8.0	51.1 ± 19.4	35.6 ± 11.8
	男	25	88.1 ± 22.4	34.6 ± 6.0	92.0 ± 10.5	50.0 ± 10.3	32.5 ± 12.0
	女	28	86.0 ± 18.3	32.5 ± 7.1	89.4 ± 14.4	51.1 ± 10.9	39.2 ± 12.0
12～23	男 + 女	52	93.1 ± 15.2	35.4 ± 8.4	113.2 ± 15.0	55.6 ± 15.9	28.9 ± 10.6
	男	28	94.1 ± 19.5	37.4 ± 9.3	114.9 ± 10.0	53.6 ± 22.4	29.4 ± 10.4
	女	24	92.2 ± 18.5	33.4 ± 8.7	112.9 ± 11.0	50.4 ± 27.7	28.4 ± 12.0
24～72	男 + 女	70	98.1 ± 16.1	31.7 ± 8.8	122.3 ± 8.5	62.6 ± 20.3	24.1 ± 8.2
	男	35	99.0 ± 13.8	29.9 ± 9.0	120.2 ± 16.0	61.6 ± 20.4	24.9 ± 10.1
	女	35	97.8 ± 17.3	32.3 ± 12.6	124.3 ± 8.8	63.2 ± 25.1	23.3 ± 8.0

表 9-2-27　土耳其不同性别、年龄儿童血清硒水平(M ± SD, μg/L)[20]

性别	年龄	n	含量	范围
男	—	33	86.3 ± 14.2	62.4～11.6
女	—	43	89.5 ± 10.9	64.9～116.4
—	2～6 月龄	7	78.5 ± 8.1	65.6～89.8
—	7～12 月龄	13	87.0 ± 16.4	62.4～113.9
—	1～2 岁	21	87.4 ± 11.5	66.7～111.3
—	3～6 岁	17	90.3 ± 12.6	72.2～116.4
—	7～13 岁	18	91.2 ± 10.3	76.4～111.1

表 9-2-28　各国健康儿童血清锌、铜含量(M ± SD, μg/100mL)[21]

国家	年龄	n	Zn	Cu
新西兰	5～12	30	92 ± 10	—
德国	5～12	26	100 ± 16	—
土耳其	5～21	20	110 ± 15	—
美国	9～19	1 411(男)	88 ± 15	—
	9～19	1 157(女)	85 ± 13	—
新西兰	11	453	91 ± 17	112 ± 24

表 9-2-29 六地区人群血清微量元素值比较(M ± SD, μg/mL)[22]

	石家庄(n = 57)	舟山(n = 39)	贵汉(n = 50)	新哈(n = 40)	新汉(n = 55)	新维(n = 75)
年龄(岁)	48.9 ± 6.2	48.8 ± 4.9	47.8 ± 6.1	51.5 ± 6.6	49.2 ± 6.1	52.2 ± 6.3
体重	62.9 ± 10.5	62.9 ± 9.0	54.0 ± 5.4	58.6 ± 6.5	58.3 ± 6.1	61.8 ± 7.7
Fe	1.477 ± 0.475	1.995 ± 0.815	1.929 ± 0.654	3.509 ± 1.314	3.513 ± 1.117	3.438 ± 1.232
Mo	0.071 ± 0.016	0.064 ± 0.011	0.083 ± 0.018	0.102 ± 0.198	0.542 ± 0.016	0.058 ± 0.049
Ni	0.192 ± 0.105	0.167 ± 0.075	0.310 ± 0.197	0.049 ± 0.084	0.185 ± 0.162	0.174 ± 0.121
Pb	0.167 ± 0.075	0.148 ± 0.075	0.240 ± 0.086	0.198 ± 0.204	0.231 ± 0.166	0.263 ± 0.110
Si	1.054 ± 0.314	1.012 ± 0.348	0.804 ± 0.221	0.483 ± 0.242	0.888 ± 0.305	0.752 ± 0.292
Sn	0.318 ± 0.040	0.280 ± 0.028	0.363 ± 0.059	0.336 ± 0.143	0.403 ± 0.095	0.377 ± 0.083
Sr	0.037 ± 0.006	0.058 ± 0.013	0.032 ± 0.007	0.048 ± 0.020	0.057 ± 0.013	0.064 ± 0.018
V	0.045 ± 0.023	0.035 ± 0.011	0.065 ± 0.023	0.024 ± 0.029	0.060 ± 0.030	0.062 ± 0.034
Se	0.099 ± 0.021	0.148 ± 0.032	0.082 ± 0.021	0.064 ± 0.031	0.079 ± 0.029	0.078 ± 0.035
Ca	112.2 ± 13.8	112.8 ± 12.6	128.6 ± 11.1	106.1 ± 21.5	102.5 ± 24.3	102.9 ± 23.9
Cd	0.015 ± 0.010	0.014 ± 0.005	0.025 ± 0.011	0.016 ± 0.022	0.019 ± 0.011	0.022 ± 0.010
Co	0.040 ± 0.027	0.029 ± 0.012	0.056 ± 0.060	0.025 ± 0.036	0.051 ± 0.041	0.049 ± 0.087
Cr	0.177 ± 0.074	0.168 ± 0.062	0.256 ± 0.086	0.137 ± 0.119	0.266 ± 0.120	0.296 ± 0.139
Cu	0.948 ± 0.185	1.147 ± 0.214	0.998 ± 0.157	1.053 ± 0.268	0.805 ± 0.189	0.918 ± 0.66
Mg	19.42 ± 2.06	18.73 ± 2.52	20.16 ± 1.59	15.95 ± 2.98	15.48 ± 3.75	14.74 ± 2.68
Mn	0.046 ± 0.018	0.098 ± 0.041	0.062 ± 0.020	0.036 ± 0.025	0.040 ± 0.009	0.039 ± 0.015
Zn	1.262 ± 0.355	1.165 ± 0.318	1.474 ± 0.295	—	—	—

表 9-2-30 上海市区和郊区人群血清元素含量(M ± SD)[23]

元　素	市郊(n = 178)	市区(n = 239)	元　素	市郊(n = 178)	市区(n = 239)
Zn(μg/mL)	1.100 ± 0.320	0.997 ± 0.311	Mg(μg/mL)	18.46 ± 2.35	16.33 ± 1.37
Cu(μg/mL)	0.895 ± 0.162	0.847 ± 0.189	Ca(μg/mL)	118.96 ± 14.53	114.20 ± 15.77
Fe(μg/mL)	3.103 ± 1.235	1.947 ± 1.004	P(μg/mL)	114.83 ± 58.35	111.24 ± 54.38
Se(ng/mL)	64.03 ± 24.47	76.41 ± 63.41	Al(μg/mL)	0.420 ± 0.136	0.438 ± 0.150
Co(ng/mL)	15.99 ± 12.25	14.05 ± 11.14	Cd(ng/mL)	5.79 ± 4.63	6.30 ± 4.50
Mn(ng/mL)	21.13 ± 6.75	15.33 ± 8.22	Pb(ng/mL)	69.74 ± 44.79	88.11 ± 59.68
Cr(ng/mL)	81.75 ± 52.03	88.09 ± 51.02	Sr(ng/mL)	53.81 ± 20.03	38.57 ± 8.28
Ni(ng/mL)	128.64 ± 80.36	137.24 ± 71.98	Si(μg/mL)	0.469 ± 0.148	0.543 ± 0.149
Mo(ng/mL)	19.46 ± 6.73	18.97 ± 7.4	Ti(ng/mL)	31.25 ± 22.00	28.63 ± 20.19
V(ng/mL)	29.94 ± 12.36	27.86 ± 12.99	Sn(μg/mL)	2.882 ± 2.237	0.673 ± 1.011
			Zn/Cu	1.273 ± 0.459	1.263 ± 0.548

表 9-2-31　南京成年居民血清元素含量(M ± SD)[24]

元素	20～29 岁	30～39 岁	40～49 岁	≥50 岁
Ca(mg/dL)	9.20 ± 0.80	9.00 ± 1.04	9.04 ± 0.76	8.84 ± 0.74
Mg(mg/dL)	2.08 ± 0.20	2.08 ± 0.35	2.17 ± 0.17	2.07 ± 0.17
Cu(μg/dL)	80.6 ± 12.7	82.5 ± 17.1	87.6 ± 19.7	93.3 ± 15.9
Fe(μg/dL)男	158.0 ± 47.6	114.0 ± 27.4	112.0 ± 20.1	109.0 ± 31.0
女	111.0 ± 31.1	109.0 ± 41.3	95.2 ± 25.7	95.5 ± 16.0
Se(μg/dL)	6.79 ± 1.42	7.66 ± 1.11	7.19 ± 1.19	6.95 ± 1.03
Cr(μg/dL)	0.52 ± 0.42	0.47 ± 0.26	0.47 ± 0.26	0.26 ± 0.16
Mn(μg/dL)	0.55 ± 0.18	0.50 ± 0.17	0.50 ± 0.22	0.39 ± 0.17
Pb(μg/dL)	4.97 ± 1.45	5.59 ± 2.07	5.18 ± 1.66	5.59 ± 1.86
Cd(μg/dL)	0.11 ± 0.08	0.12 ± 0.09	0.11 ± 0.09	0.13 ± 0.07

表 9-2-32　南京市健康成人血清矿物元素含量(M ± SD, μmol/L, 带 Δ 号单位为 mmol/L)[25]

	年龄(岁)			性别	
	18～22(*n* = 258)	23～27(*n* = 58)	28～(*n* = 44)	男(*n* = 310)	女(*n* = 50)
Cu	11.42 ± 4.10	11.11 ± 3.69	9.71 ± 2.10	11.11 ± 3.79	13.50 ± 4.93
Fe	24.81 ± 10.98	24.49 ± 11.31	24.43 ± 11.28	24.90 ± 11.39	27.53 ± 11.26
Zn	16.30 ± 3.28	14.66 ± 3.61	15.59 ± 2.22	15.66 ± 2.53	17.09 ± 2.57
Cd	0.012 ± 0.005	0.010 ± 0.005	0.016 ± 0.009	0.015 ± 0.006	0.013 ± 0.005
Cr	0.099 ± 0.025	0.099 ± 0.020	0.103 ± 0.015	0.099 ± 0.024	0.106 ± 0.016
Mn	0.098 ± 0.013	0.098 ± 0.014	0.105 ± 0.014	0.098 ± 0.014	0.098 ± 0.015
Pb	0.248 ± 0.046	0.233 ± 0.045	0.226 ± 0.037	0.244 ± 0.047	0.249 ± 0.042
$Ca^{Δ}$	2.19 ± 0.34	2.21 ± 0.29	2.20 ± 0.27	2.17 ± 0.33	2.39 ± 0.35
$Mg^{Δ}$	0.78 ± 0.079	0.76 ± 0.108	0.76 ± 0.067	0.77 ± 0.088	0.79 ± 0.079
$K^{Δ}$	4.02 ± 0.26	3.97 ± 0.29	3.87 ± 0.22	4.00 ± 0.27	4.16 ± 0.15

表 9-2-33　正常人血清铜含量及昼夜波动(μg/dL)[26]

性别	年龄	*n*	清晨		夜间		昼夜落差	
			平均值	范围	平均值	范围	平均值	范围
男	18～30	30	112.1	87～147.5	81.7	72.4～136.5	30.4	15.3～62.1
女	18～28	15	119.4	91～156.3	96.3	78.2～142.7	23.1	14.1～45.4
男 + 女	18～30	45	116.7	87～156.3	88.7	72.4～142.7	28.0	14.1～62.1

表 9-2-34　北京居民的血清硒水平(M ± SD, pmol/L)[27]

	年龄		性别		抽烟状况	
	≥60	＜60	男	女	抽烟	不抽烟
n	77	74	98	53	66	85
血清硒	1.286 ± 0.212	1.441 ± 0.288	1.352 ± 0.254	1.379 ± 0.282	1.300 ± 0.203	1.436 ± 0.279

表 9-2-35　天津市部分城乡居民血清铝含量(M±SD, μg/L)[28]

地区	组别	n	含量
市区	成人	53	146.4±1.39
	大学生	31	96.6±1.35
市区	小学生	50	98.3±1.82
	平均	134	116.9±1.56
郊县	成人	79	125.3±1.60
	小学生	54	117.0±1.52
	平均	183	126.0±1.53

表 9-2-36　宁夏健康人血清锌、铜、铁含量(M±SD, μmol/L)[29]

元素	31~50 岁	>50 岁	合计
Zn	13.9±2.6	13.3±2.[illegible]	13.9±2.8
Cu	16.8±3.8	17.9±3.8	17.1±3.9
Fe	32.4±10.2	40.5±19.9	32.8±10.4

表 9-2-37　不同年龄和性别正常人血清锌、铜、铬水平(M±SD)[30]

年龄	n		Zn(μmol/L)		Cu(μmol/L)		Cr(μmol/L)	
	男	女	男	女	男	女	男	女
35~	10	14	16.87±3.18	16.73±3.57	15.09±1.86	16.62±3.47	490.0±229.8	299.3±174.3
45~	9	26	17.64±5.99	15.40±3.17	15.13±1.63	17.02±2.56	497.9±493.7	504.6±314.6
55~	22	37	15.44±2.38	16.14±4.99	15.90±1.97	19.17±5.42	431.8±411.7	374.0±299.3
65~	18	28	15.85±3.15	16.29±3.81	17.79±2.85	17.35±3.12	410.3±373.1	317.2±205.6
合计	59	105	16.14±3.48	16.17±3.58	16.22±2.43	17.81±4.10	443.0±343.0	381.1±275.1

表 9-2-38　新疆成年男子不同季节血清中元素含量(M±SD, n=40)[31]

季节	K(mmol/L)	Na(mmol/L)	Mg(mg/dL)	Ca(mg/dL)	Cu(μg/dL)	Zn(μg/dL)
春	4.2±0.62	137.9±9.60	2.2±0.14	10.3±0.88	87.3±11.5	105.1±18.3
夏	3.9±0.31	146.2±2.70	2.0±0.12	9.4±0.47	99.6±16.9	85.8±29.3
秋	4.5±0.59	143.6±6.90	1.9±0.11	9.2±0.53	88.6±19.9	118.3±20.9
冬	5.1±0.42	139.8±1.80	2.0±0.12	10.0±0.46	90.2±15.7	93.8±17.8

表 9-2-39　血清锰的正常含量(M±SD, μg/L)[32]

报道者	年代	n	血清锰含量	报道者	年代	n	血清锰含量
Cotzias	1966	14	1.42±0.20	Uersiecki	1974	50	0.57±0.13
Cotzias	1966	14	0.57±0.18	Pleban	1979	26	1.82±0.64
Cotzias	1966	15	1.29±0.11	Muzzareli	1975	30	9.00±4.30

表 9-2-40　不同作者报道的血清铁的昼夜周期性变化[33]

报道者	例数		血清铁(μg/dL)		
	男	女	清晨	黄昏或夜间	昼夜变化
Heimyer	1		93	72	21
		15	135±11	99	36±9
Valquist	25		127±6	82±6	45±7
		23	106±6	74±4	32±7

续表

报道者	例数		血清铁(μg/dL)		
	男	女	清晨	黄昏或夜间	昼夜变化
Hemmeler	9		131 ± 11	76 ± 6	56 ± 9
Hoyer		11	130 ± 10	66 ± 5	64 ± 11
Valdenstrom		15	113 ± 8	79 ± 4	35
Himiton	12		155 ± 16	65 ± 5	89 ± 18
孔祥瑞	30		121 ± 31	92 ± 13	29 ± 25
		15	113 ± 30	87 ± 14	26 ± 23

表 9-2-41　不同年龄健康人的血清铜含量(μmol/L)[32]

年龄	n	平均值	SD	年龄	n	平均值	SD
新生儿	33	5.07	0.60	3 岁～	44	19.31	2.27
1 月～	29	13.44	1.42	5 岁～	40	17.50	2.24
3 月～	44	14.47	1.77	8 岁～	43	16.55	2.02
6 月～	50	17.22	2.06	10～14 岁	42	15.60	2.07
1 岁～	43	19.72	2.19	成人(男)	30	15.01	2.24
2 岁～	40	20.24	2.18	成人(女)	30	16.67	2.51

表 9-2-42　西安地区老年人血清矿物元素含量(M ± SD)[34]

年龄	Ca(mg/dL)(n)	Mg(mg/dL)(n)	Zn(μg/dL)(n)	Cu(μg/dL)(n)	Fe(μg/dL)(n)
60	9.45 ± 1.07(69)	2.34 ± 0.36(69)	85.4 ± 14.3(70)	94.4 ± 25.1(70)	115.9 ± 32.2(50)
61	9.65 ± 0.80(56)	2.32 ± 0.36(57)	86.7 ± 16.4(58)	97.0 ± 21.3(57)	126.1 ± 34.9(40)
62	9.46 ± 0.93(69)	2.35 ± 0.29(70)	88.8 ± 13.9(69)	95.9 ± 20.6(69)	115.2 ± 36.3(45)
63	9.59 ± 0.79(46)	2.30 ± 0.24(64)	88.8 ± 13.6(47)	89.7 ± 18.3(47)	124.2 ± 41.5(34)
64	9.39 ± 1.26(43)	2.57 ± 0.93(43)	88.1 ± 13.2(43)	97.2 ± 19.9(43)	121.3 ± 30.5(31)
65～	9.31 ± 1.23(117)	2.31 ± 0.26(118)	84.9 ± 11.8(116)	98.3 ± 21.3(116)	122.2 ± 34.8(70)
69～	9.58 ± 0.81(81)	2.21 ± 0.30(98)	84.1 ± 13.5(97)	95.9 ± 20.1(97)	120.8 ± 43.9(59)
正常值	10.32 ± 0.93(201)	2.12 ± 0.21(201)	91.6 ± 11.1(65)	125.9 ± 17.7(65)	113.3 ± 38.6(118)

表 9-2-43　上海青少年不同性别血清元素含量(M ± SD)[23]

元素	男(n = 218)	女(n = 199)	7～10 岁(n = 116)	11～15 岁(n = 133)	16～20 岁(n = 118)
Zn(μg/g)	1.02 ± 0.29	1.06 ± 0.35	0.94 ± 0.19	1.10 ± 0.34	1.13 ± 0.39
Cu(μg/g)	0.87 ± 0.17	0.86 ± 0.20	0.94 ± 0.14	0.84 ± 0.17	0.78 ± 0.19
Fe(μg/g)	2.52 ± 1.38	2.36 ± 1.08	2.10 ± 1.03	2.63 ± 1.20	2.70 ± 1.45
Se(ng/g)	67.67 ± 23.63	70.76 ± 26.76	79.51 ± 34.23	70.61 ± 23.84	59.90 ± 24.12
Co(ng/g)	14.94 ± 11.42	14.34 ± 11.88	15.07 ± 12.14	13.39 ± 10.40	17.18 ± 11.97

续表

元素	男(n=218)	女(n=199)	7~10岁(n=116)	11~15岁(n=133)	16~20岁(n=118)
Mn(ng/g)	17.99±8.17	17.61±7.98	15.67±9.41	19.37±6.76	19.05±6.68
Cr(ng/g)	89.90±51.38	80.43±52.35	102.33±44.56	94.62±50.33	51.12±47.61
Ni(ng/g)	139.0±76.2	127.61±74.9	142.3±70.6	139.7±81.5	114.3±72.9
Mo(ng/g)	19.16±6.19	19.21±8.04	19.25±7.02	18.56±8.05	19.77±6.08
V(ng/g)	29.14±12.61	28.32±12.93	28.96±14.07	28.82±11.83	28.37±11.97
Sn(μg/g)	1.53±1.92	1.71±2.04	0.26±0.12	1.11±1.72	4.09±1.21
Si(μg/g)	0.52±0.16	0.51±0.15	0.55±0.15	0.55±0.14	0.41±0.11
Mg(μg/g)	17.61±1.99	1.32±2.27	16.81±1.40	17.22±2.02	17.86±2.84
Ca(μg/g)	116.1±14.8	116.3±16.0	120.1±8.80	120.5±11.6	105.9±20.8
P(μg/g)	108.2±16.8	109.7±15.7	118.4±18.4	117.8±11.5	99.2±18.5
Cd(ng/g)	6.18±4.45	5.98±4.68	6.77±4.98	5.64±4.53	5.62±3.82
Pb(ng/g)	83.6±54.4	76.6±54.5	101.2±61.5	74.1±49.8	57.8±35.2
Sr(ng/g)	46.01±19.54	47.62±14.56	38.39±8.30	52.99±20.45	51.59±18.25
Zn/Cu	1.23±0.44	1.31±0.60	1.02±0.26	1.35±0.47	1.52±0.69

表 9-2-44 南京不同年龄青少年血清元素含量(M±SD)[24]

元素	<6岁(n=57)	7~12岁(n=24)	13~19岁(n=30)	元素	<6岁(n=57)	7~12岁(n=24)	13~19岁(n=30)
Ca(mg/dL)	9.73±1.10	9.08±1.36	8.68±1.16	Se(μg/dL)	7.43±1.34	6.72±0.47	6.72±0.95
Mg(mg/dL)	2.21±0.29	2.09±0.29	2.04±0.25	Cr(μg/dL)	0.16±0.05	0.26±0.10	0.31±0.16
Cu(μg/dL)	119.0±19.0	98.4±12.0	76.8±43.1	Mn(μg/dL)	0.33±0.11	0.33±0.17	0.50±0.17
Fe(μg/dL)男	114.0±33.6	105.0±31.9	118.0±43.1	Pb(μg/dL)	—	—	5.59±1.24
女	105.0±29.5	113.0±35.6	99.1±29.4	Cd(μg/dL)	—	—	0.123±0.078

表 9-2-45 内蒙牧区健康儿童血清微量元素含量(M±SD, μg/g)[35]

元素	n	含量
Zn	42	1.972±0.68
Cu	42	0.804±0.332
Mn	42	0.030±0.015+
Cd	42	0.018±0.016

表 9-2-46 武汉市健康学童血清中微量元素含量(M±SD, μg/g)[36]

元素	n	含量
Zn	124	930±310
Cu	124	790±200
Fe	124	1 000±420
Mn	93	11.96±11.57
Cr	48	8.62±4.63
Cd	124	1.06±0.74

表 9-2-47 宁夏青少年血清锌、铜、铁含量(M±SD, μmol/L n=432, 男/女=196/236)[37]

元素	<10岁	11~30岁
Zn	13.5±3.1	14.4±2.8
Cu	19.3±3.9	16.6±3.8
Fe	31.7±10.6	33.3±10.4

表 9-2-48 人体胎盘血清中的元素含量(μg/g)[38]

元素	n	M±SD或M	元素	n	M±SD或M
Na	30	2 223.2±333.4	Ag	28	0.18±0.16
K	30	170.5±32.0	Zn	30	0.21±0.09
Ca	30	100.0±15.3	Ba	30	0.22±0.06
Li	30	33.9±10.4	Co	26	0.038±0.027
Al	30	13.22±4.50	V	30	0.032±0.009
Mg	30	7.44±2.12	Cr	30	0.071±0.023
Cu	30	4.63±1.57	Ti	30	0.053±0.014
Fe	30	1.61±0.53	Mn	30	0.024±0.05
Sr	30	0.57±0.17	Pb	29	0.037
			Cd	18	0.006

表 9-2-49　广州孕产妇与脐带血清微量元素含量(M ± SD, μg/mL)[39]

分组	n	Fe	Cu	Zn	Mo	Cr	Mn	Cu/Zn
未孕对照	30	1.63 ± 0.50	0.86 ± 0.12	2.15 ± 0.30	0.054 ± 0.121	0.140 ± 0.018	0.006 ± 0.003	0.46 ± 0.20
孕早期	30	2.23 ± 0.79	1.36 ± 0.28	2.36 ± 0.63	0.028 ± 0.009	0.106 ± 0.026	0.007 ± 0.004	0.56 ± 0.25
孕中期	30	1.51 ± 0.68	1.79 ± 0.28	3.29 ± 1.38	0.024 ± 0.011	0.085 ± 0.019	0.017 ± 0.006	0.52 ± 0.21
孕晚期	49	1.25 ± 0.60	1.89 ± 0.31	0.70 ± 0.50	0.060 ± 0.020	0.064 ± 0.028	0.009 ± 0.006	2.45 ± 0.80
分娩期	89	1.27 ± 1.04	1.87 ± 0.39	0.77 ± 0.48	0.060 ± 0.023	0.063 ± 0.032	0.009 ± 0.001	2.31 ± 0.88
产褥早期	30	1.20 ± 0.53	2.05 ± 0.50	2.42 ± 1.37	0.038 ± 0.011	0.095 ± 0.024	0.006 ± 0.004	0.79 ± 0.30
脐带	89	1.88 ± 0.73	0.33 ± 0.25	0.13 ± 0.66	0.065 ± 0.021	0.063 ± 0.029	0.010 ± 0.008	—

表 9-2-50　天津孕妇血清及新生儿脐带血清中元素含量(M ± SD)[40]

分组	n	孕期	Zn(μg/mL)	Cu(μg/mL)	Ca(mg/dL)	P(mg/dL)	Mg(mg/dL)
未孕对照	34		0.62 ± 0.12	0.86 ± 0.14	10.21 ± 0.52	11.53 ± 1.27	0.78 ± 0.30
孕妇Ⅰ	20	<17 周	0.66 ± 0.12	2.12 ± 0.48	9.91 ± 1.01	13.87 ± 1.63	2.76 ± 0.31
孕妇Ⅱ	84	24～28 周	0.58 ± 0.14	2.16 ± 0.30	9.57 ± 1.03	15.55 ± 2.21	2.64 ± 0.27
孕妇Ⅲ	89	35～40 周	0.56 ± 0.13	2.48 ± 0.40	9.72 ± 0.67	18.08 ± 2.61	2.57 ± 0.22
新生儿	46		0.68 ± 0.10	0.34 ± 0.14	11.37 ± 0.67	11.29 ± 1.37	2.68 ± 0.39

表 9-2-51　孕妇、未孕妇女血清锌、铜、锰、镉浓度(M ± SD)[41]

分组	n	Zn(μmol/L)	Cu(μmol/L)	Mn(nmol/L)	Cd(nmol/L)
未孕妇女	40	13.61 ± 2.24	13.32 ± 1.73	289 ± 84	9.76 ± 3.11
孕中期	16	10.80 ± 2.90	30.01 ± 5.42	275 ± 67	17.89 ± 5.83
孕晚期	20	10.02 ± 3.00	32.22 ± 5.35	320 ± 125	27.57 ± 4.62

表 9-2-52　黄石市产妇及脐带血清中的元素含量(M ± SD)[42]

样品	Ca(mmol/L)	Mg(mmol/L)	Zn(μmol/L)	Cu(μmol/L)
n	104	101	109	101
产妇血清	4.27 ± 1.05	0.73 ± 0.19	10.76 ± 4.74	31.12 ± 7.78
脐带血清	4.99 ± 1.11	0.78 ± 0.19	12.70 ± 3.72	6.41 ± 3.60

表 9-2-53　孕产妇及其新生儿血清锌、铜含量(M ± SD, μg/dL)[43]

分组	n	Zn	Cu
孕中期	40	87.1 ± 17.1	157.4 ± 36.4
产妇	56	80.3 ± 21.2	185.6 ± 55.5
新生儿	56	108.1 ± 36.3	35.2 ± 9.9

表 9-2-54　血清锌，饮食中的锌，血清白蛋白含量[46]

分组	女(n = 28)	男(n = 8)	合计(n = 36)
血清锌(μg/dL)	96.2 ± 24.8	94.6 ± 24.0	95.8 ± 24.3
饮食锌(mg)	7.2 ± 1.6	9.6 ± 2.3	8.4 ± 2.0

表 9-2-55　母体和胎儿脐带血清锌、铜含量(M ± SD, μg/dL)[44]

分组	n	Cu	Zn
对照　未孕女性	40	114.6 ± 30.4	112.8 ± 11.9
男性	67	111.3 ± 30.8	109.9 ± 15.7
母体	24	135.3 ± 26.3	102.9 ± 17.0
脐带	24	47.4 ± 10.6	98.6 ± 12.1

三、正常人血浆中微量元素含量

表 9-2-56　美国成人不同年龄及性别对机体铜状况相关指标的影响(M)[45]

年龄(岁)	性别	n	血浆铜(μmol/L)	血浆铜蓝蛋白		
				酶法(mg/L)	放免法(mg/L)	SOD(U/gHb)
20	男	10	12.2	408	266	3 239
20	女	10	15.9	503	330	2 839
30	男	10	12.0	416	296	3 081
30	女	10	15.5	516	314	3 172
40	男	10	13.6	445	338	3 014
40	女	10	16.7	506	350	2 944
50	男	9	13.7	441	310	3 170
50	女	12	17.2	517	370	3 360

表 9-2-57　斯拉夫人素食者和非素食者血浆中锌、铜、铜/锌比、镁和硒含量(M ± SE)[157]

	性别	n	Zn(mg/L)	Cu(mg/L)	Cu/Zn	Mg(mg/L)	Se(μg/L)
素食者	男	22	0.81 ± 0.01	0.94 ± 0.03	1.16 ± 0.04	20.31 ± 0.32	47.73 ± 1.58
	女	22	0.81 ± 0.01	1.05 ± 0.03	1.30 ± 0.04	20.29 ± 0.54	48.95 ± 1.71
非素食者	男	22	0.95 ± 0.02	1.03 ± 0.02	1.08 ± 0.03	20.22 ± 0.35	57.50 ± 1.90
	女	22	0.91 ± 0.01	1.06 ± 0.09	1.17 ± 0.03	20.16 ± 0.22	58.19 ± 2.07

表 9-2-58　血浆锌分布的季节变动(M ± SE, n = 7)[47]

季节	夏季	冬季
总锌(μg/L)	811.4 ± 49.9	782.7 ± 41.1
白蛋白结合锌(μg/L)	587.7 ± 39.3	579.4 ± 50.6
α_2-巨球蛋白结合锌(μg/L)	223.7 ± 47.4	203.3 ± 39.9

表 9-2-60　巴黎移民家庭的儿童血浆硒浓度(M ± SD, μg/L)[49]

年龄(岁)	男孩(n)	女孩(n)
2～3	67.50 ± 15.37(27)	56.49 ± 11.84(13)
3～4	64.33 ± 9.38(21)	56.98 ± 13.51(19)
4～5	63.89 ± 16.19(23)	57.96 ± 11.97(15)

表 9-2-61　素食者的血浆硒水平(M ± SD, μmol/L)[50]

分组	n	血浆硒
素食者	10	0.94 ± 0.24
饮乳素食者	23	0.80 ± 0.18
对照:老年人	29	0.99 ± 0.11
献血员	20	0.94 ± 0.19
实验员	12	1.04 ± 0.15

表 9-2-59　不同国家和地区成人血浆硒报道值(μg/L)[48]

国家(地区)	性别	n	M ± SD	范围
中国(低硒地区, Molimo)	男	10	24 ± 6	—
新西兰(低硒地区, Otago)	?	104	48 ± 10	—
瑞典(Gothenburg)	男 + 女	199	78 ± 18	
波兰(Lodx)	男	104	80 ± 19	
	女	95	75 ± 17	
中国(Beijing)	男	20	95 ± 25	
美国(Valhalla, NY)	男 + 女	27	95 ± 16	
比利时	男 + 女	164	97 ± 12	67～123
	男	110	97 ± 12	67～123
	女	53	97 ± 12	72～119
德国(Julich area)	?	184	98 ± 18	
美国(Columbus, OH)	男 + 女	229	128 ± 15	
	男	109	129 ± 21	
	女	120	126 ± 22	

四、正常人红细胞中微量元素含量

表 9-2-62 不同作者报道的红细胞锌浓度(M ± SD 或范围)*[51]

报道值	相当于 μmol/L 红细胞	作者	报道值	相当于 μmol/L 红细胞	作者
42 ± 6μg/gHb	224 ± 32	Prasad, 1976	441 ± 56μmol/L 血凝块	—	Bjorksten et al., 1980
14 ± 1.5μg/mL 红细胞	214 ± 23	Kingberg et al., 1976	99 ± 14μmol/L 全血	206 ± 21	Bunker et al., 1984
—	213 ± 99	Bogden et al., 1977	—	162	Grekas et al., 1984
34～57μg/gHb	182～304	Prasad et al., 1978	40～52μg/gHb	214～278	Aihara et al., 1984
39.8 ± 4.3μg/gHb	213 ± 23	Mahajan et al., 1979	13.3 ± 3.0μmol/10^{12}细胞	155 ± 45	Musliet and Muskiet, 1984
37～48μg/gHb	198～256	Nishi et al., 1980	441 ± 78nmol/gHb	154 ± 27	Taylor-Baer and King, 1984
663 ± 49mg 干重	210 ± 16	Keeling et al., 1980	538 ± 69nmol/gHb	188 ± 24	Vertongen et al., 1984

注：* 数值换算：红细胞压积 = 0.43；HB = 15g/L 全血；5 × 10^{12}红细胞/L 全血；红细胞水含量 = 85%(W/W)；红细胞比重 = 1.1g/cm^3；锌的相对原子量 = 65.3；血浆锌 = 13.0μmol/L。

表 9-2-63 人红细胞锌分布的季节变动(M ± SE, n = 7)[52]

生化参数	夏 季	冬 季
总锌(μg/gHb)	42.2 ± 1.3	46.6 ± 0.8
碳酸酐酶-Ⅰ锌(μg/gHb)	32.9 ± 0.8	36.8 ± 0.6
碳酸酐酶-Ⅱ锌(μg/gHb)	3.81 ± 0.23	3.96 ± 0.26
SOD 锌(μg/gHb)	2.27 ± 0.07	2.29 ± 0.08
其余锌(μg/gHb)	3.20 ± 0.67	3.63 ± 0.86

第三节 人发中的微量元素含量

一、国外资料报道的头发微量元素含量

表 9-3-1 发铝(Al)

地区	观测对象	n	含量(μg/g)	说明	文献
前苏联	铝生产、加工工人	35～221		发铝含量与铝职业性铝接触程度有关	[70]
	不接触铝的工人	29			
美国	2～8 岁		12	青年群体发铝含量最高。发铝可能反映排泄速度。发铝、发镉浓度之间有正相关性	
	9～14 岁		8		
	15～25		4		
	26～35		2		
	36～50		2		
	51～60		3		
	61～75		3		
	76～98		1.3		
日本东京	成人男	95	13.7 ± 11.5		[71]
	女	99	13.6 ± 11.3		
日本	青少年男	75	10.9 ± 2.4		[72]
	女	54	9.0 ± 2.4		[72]

表 9-3-2 发砷(As)

地区	观测对象	n	含量(μg/g)	说明	文献
加拿大	乡村居民	76	0.68	头发可用作有毒金属环境暴露情况的监测物	[70]
	城镇居民	45	0.75		
	正常人	1 200	1.9		
美国	正常	12	0.3		
	在砷环境中暴露的四年级男孩			发砷平均值准确地反映出环境公害情况	
	最高	31	9.1	最高＝铜冶炼厂	
	高	16	3.0	高＝冶铅冶锌厂	
	中等程度	32	1.2	中等＝铅锌矿和冶炼厂	
	中等程度	13	0.7	中等＝管理与商业	
	低	28	0.3	低＝教育与农业	
捷克斯洛伐克	10 岁男孩，距 As 排放源的距离为：			非职业暴露情况下的发砷含量测定适用于居民砷环境暴露情况普查	
	1.5km		3.2		
	4.0km		2.6		
	7.5km		1.8		
	10km		2.0		
	14km		1.8		
	对照值		1.0		
美国	饮用不同砷含量饮水的居民			结果表明头发和尿均可反映砷的摄入情况，血液看来不宜用来评定砷环境暴露情况	[70]
	6mg/L		0.15		
	51mg/L		0.48		
	123mg/L		0.5		
	有炼铜厂城市中的儿童		2.6	凡有炼铜厂的城镇，儿童发砷浓度高于对照城市	
	对照城市中的儿童		0.09		
	成人		3.3±0.74		[68]
日本东京	成人：男		0.31±0.29		[71]
	女		0.31±0.32		

表 9-3-3 发镉(Cd)

地区	观测对象	n	含量(μg/g)	说明	文献
美国	不同镉暴露的四年级男孩			发镉平均含量准确地反映出群体暴露情况	[70]
	最高暴露		2.1		
	高暴露		1.5		
	低暴露		1.0		
	中低暴露		1.0		
	最低暴露		0.7		
	辛辛那提市居民			两种性别中，镉与铅浓度有很高的相关性。头发分析则可能有助于重要的发现	
	14～84 岁女性		2.4		
	2～88 岁男性		2.2		
	有冶炼厂城市和对照城市儿童			居住在有炼锌厂和炼铅厂的城市中的儿童，其发中镉含量明显偏高。邻近某些冶炼厂者的血镉含量也高。发镉含量可为外部镉暴露情况提供依据	
	冶铅厂城市		5.3		
	炼铜厂城市		1.9		
	炼锌厂城市		5.6		

续表

地区	观测对象	n	含量(μg/g)	说明	文献
	对照城市		0.9		
新泽西	职业接触镉的男性		2.5		
	非职业暴露者		2.0	发镉浓度明显地与肾、肝中的镉有相关性。发样可分为职业性暴露与非职业性暴露两种	
纽约	<12 岁	22	1.7		
	13～21 岁	16	1.7		
	22～35 岁	7	4.5	生活在紧靠使用镉的地区(高尔夫球场)的成年人发镉含量最高。发镉含量高与舒张血压高有关	
	>36 岁	86	3.8		
加拿大	农村居民(对照)	76	1.2	发镉含量反映了环境暴露程度	[70]
	城镇居民(对照)	45	2.5		
	精炼厂附近的城市居民	121	4.1		
西班牙	学龄儿童(6～14)岁				[74]
	性别:男童	111	0.181		
	女童	115	0.296		
	居住:工业区	153	0.327		
	农村	73	0.002		
	头发颜色:淡黄	39	0.368		
	棕	159	0.168		
	黑	28	0.288		
印度	乡村居民				[61]
(新德里)	男:农民	36	0.7±0.1		
	劳工	21	0.8±0.1		
	商人	13	0.7±0.3		
	官员	12	2.0±0.4		
	女:劳工	20	1.2±0.4		
	家庭主妇	19	0.9±0.3		
	城市居民				[150]
	男	25	0.8±0.2		
	女	85	0.9±0.1		

表 9-3-4　发钴(Co)

地区	观测对象	n	含量(μg/g)	说明	文献
美国	男性	19	0.17	各年龄的同组对象钴浓度相对恒定，男性与女性发钴间有显著差异	[70]
	女性	11	0.28		
	男女门诊病人	794	0.20	发钴与铁含量之间存在着显著的相关性	
	成人	20	0.78±0.18		[68]
英国	更换金属髋关节的患者	16	0.42(0.06～2.3)		[70]
	对照者	20	0.22(0.07～0.49)		
加拿大	农村对照	76	0.41(0.12～1.8)	从农村居民到暴露环境中的城市居民，钴含量依次增高，钴在冶炼厂排放物中是共污染物	[70]
	城市对照	81	0.47(0.1～2.7)		
	居住在冶炼厂附近的城市居民	153	0.53(0.1～3.6)		
意大利	成人	87	0.296±0.320		[56]
日本	男	75	0.083±0.085		[71]
	女	94	0.120±0.23		

表 9-3-5　发铬(Cr)

地区	观测对象	n	含量(μg/g)	说明	文献
土耳其	未经产妇女	17	0.22	多产妇女发铬含量低于未产妇女。如在孕期不摄入适量铬则随怀孕次数增加而出现铬缺乏	[70]
	多产妇女	73	0.16		
土耳其	新生儿	50	1.2	母亲与新生儿发铬值间的相互关系可能取决于母亲的铬营养情况	[70]
	母亲	50	0.2		
纽约	低暴露区		0.52	铬的环境暴露可反映在儿童的头发中	[70]
	中暴露区		0.45		
	高暴露区		0.80		
美国	新生儿(0~7 天)	25	0.91	分析结果表明发铬测定可以作为评价铬营养状况的有用指标	[70]
	婴儿(3~8 个月)	14	1.1		
	幼儿(1~2 岁)	23	0.52		
	幼儿(2~3 岁)	20	0.41		
伊拉克	使用铬化合物的皮革工厂		9.5	职业性接触者发铬平均浓度高于不接触者	[70]
	普通居民		4.1		
日本	男性居民	64	0.33±0.22		[71]
	女性居民	65	0.36±0.47		
印度(新德里)	乡村居民				[148]
	男:农民	36	0.8±0.8		
	劳工	21	2.3±0.8		
	商人	13	0.8±0.5		
	官员	12	0.7±0.3		
	女:劳工	20	1.0±0.3		
	家庭主妇	19	0.9±0.1		
	城市居民				[149]
	男	25	2.7±0.4		
	女	85	2.8±0.2		
意大利	新生儿:男	75	1.9±0.3		[173]
	女	82	1.3±0.4		
	6~11 岁:男	41	5.4±3.0		
	女	45	2.7±0.7		
	12~16 岁:男	51	1.3±0.2		
	女	42	1.1±0.1		

表 9-3-6　发铜(Cu)

地区	观测对象	n	含量(μg/g)	说明	文献
美国	10 个月缺铜男婴住院时	—	36	即使总含铜量缺乏(血清铜浓度过低),发铜浓度看来也正常 补铜可使血清铜浓度达到正常,但不会使发铜浓度升高到正常浓度以上	[70]
	复原时	—	56		
	11 个月缺铜男婴住院时	—	13		
	复原时	—	22		
	正常对照儿童	11	19		
	恶性营养不良者住院时	25	29		
	恶性营养不良者恢复时	9	21		
	消瘦病人住院时	14	25		
	消瘦病人恢复时	9	21		
意大利	20~29 岁	30	17.8±10.2		[75]
	30~39 岁	39	14.7±13.0		
	40~49 岁	24	17.6±18.6		

续表

地区	观测对象	n	含量(μg/g)	说明	文献
	50～59 岁	14	12.6±5.5		
	新生儿：男	75	5.6±0.4		[173]
	女	82	5.6±0.3		
	6～11 岁：男	41	10.0±0.9		
	女	45	9.7±0.6		
	12～16 岁：男	51	6.2±0.3		
	女	42	8.4±0.6		
	儿童：男		9.68±3.51		[174]
	女		10.16±3.95		
	青春期：男		8.36±3.66		
	女		9.07±3.58		
	成人：男		9.43±1.54		
	女		10.39±2.38		
美国	青年女性	175	31	血清与发中的铜含量与年龄或饮食无相关性，只有 3%～4%的观测对象可划分为锌铜营养处于边缘状态	[70]
新西兰	玻利尼西亚男人	32	11	发铜浓度处于正常范围的最低限，血清铜含量高，饮食含铜量低，尿铜排出量也较低	[70]
	玻利尼西亚女人	34	10		
美国	成年男子	17	14		[70]
巴拿马	男性儿童和成人	121	22	用头发作为活检材料对比个人或群体的铜摄入情况只能在同年龄和性别的人中进行对比	[70]
	女性儿童和成人	159	16		
东京	男性居民	100	18±25.4		[71]
	女性居民	102	25.4±26.4		
日本	男性青少年	75	11.5±1.6		[72]
	女性青少年	54	14.3±1.7		
印度（新德里）	乡村居民				[148]
	男：农民	36	13.1±0.8		
	劳工	21	14.7±3		
	商人	13	14.2±5		
	官员	12	10.4±0.4		
	女：劳工	20	11.4±1.5		
	家庭主妇	19	11.9±1.1		
	城市居民				[149]
	男	25	52.1±11.2		
	女	85	54.5±5.4		

表 9-3-7 发铁(Fe)

地区	观测对象	n	含量(μg/g)	说明	文献
美国	未经果糖铁补铁的贫血孕妇	15	23(9～32)	补铁后血球容量变化与百分率饱和度及发铁含量有相同的相关性；表明发铁含量可能是良好的体内含铁量的衡量手段	[70]
	正常发铁含量		19～39		
非洲	非洲 Bushmen 部族用铁锅做饭			血液学证明 Bushmen 部族妇女摄铁量高，无贫血病例。不同观测组间的发铁含量有明显差异。辛辛那提市妇女发铁含量最低，贫血率最高(16%)；均接受补铁治疗	[70]
	青年妇女	12	296		
	哺乳妇女	11	173		
	绝经妇女	15	265		

续表

地区	观测对象	n	含量(μg/g)	说明	文献
	男子	8	905		
	城市班图居民				
	哺乳妇女	37	43		
	辛辛那提非哺乳妇女		30		
加拿大	农村对照者	76	31(9.5~85)	从靠近炼铅厂的城市居民中可测得他们的发铁含量随铅浓度增高而降低	[70]
	城市对照者	81	42(7.6~106)		
	靠近冶铅厂的城市人	153	25(5.8~72)		
意大利	成人	84	94.2±94		[122]
	新生儿:男	75	48.7±7.0		[173]
	女	82	51.6±8.2		
	6~11岁:男	41	15.8±5.0		
	女	45	4.8±2.6		
	12~16岁:男	51	10.2±1.3		
	女	42	8.8±0.9		
日本东京	男性居民	59	34.3±27.6		[71]
	女性居民	79	46.5±38.0		
日本	男性青少年	75	19.7±1.8		[72]
	女性青少年	54	16.0±1.8		

表 9-3-8　发汞(Hg)

地区	观测对象	n	含量(μg/g)	说明	文献
日本	平均日食鱼量为84g的正常人			发中汞浓度与食鱼量有关,发样中的甲基汞含量占总汞含量的57%	[70]
	男	111	4.4		
	女	67	3.9		
	日食鱼270g的日本渔民	89	4.8		
	未食鱼尼泊尔男人	31	0.2		
意大利	极度职业性汞暴露男性	7	25	血液、毛发、尿和粪便中的汞浓度与暴露程度有关	[70]
	吸入汞矿石的男矿工	13	4		
	对照	8	1.8		
美国	帕萨丹那市妇女	99	29.6		[70]
	洛斯阿拉莫斯市妇女	147	20.8		
美国	暴露在汞蒸气中的人	11	0.7~114	随着最后接触汞环境的时间推移而发生汞浓度峰值变化,结果支持发汞属内源性排泄	[70]
	对照者	15	<5		
加拿大	牙医	60	6.8		[70]
	牙医助理	49	8.6		
苏格兰	牙医	87	9.5	从事汞作业人员头发中的汞含量明显偏高	[70]
	牙医助理	80	7.6		
	其它职员	16	2.4		
美国	成人	19	2.4±0.4		[68]
日本	男性居民	100	5.3±3.3		[71]
	女性居民	102	3.8±2.0		
日本	男性青少年	75	3.2±1.7		[72]
	女性青少年	54	2.9±1.8		

表 9-3-9　发锂(Li)

地区	观测对象	n	含量(μg/g)	说明	文献
奥地利	成年居民	20	0.03±0.025		[76]
德国	成年居民	18	0.035±0.033		
日本	成年居民	20	0.070±0.033		
美国	成年居民	25	0.080±0.059		
丹麦	成年居民	20	0.087±0.021		
瑞典	成年居民	10	0.094±0.028		
英国	成年居民	50	0.39		

表 9-3-10　发镁(Mg)

地区	观测对象	n	含量(μg/g)	说明	文献
美国	健康新生儿	34	37		[70]
英国	健康儿童	44	32		[70]
日本	青少年男性	75	40±2.0		[72]
	女性	54	54.6±2.1		
日本	男性	88	83±64		[71]
	女性	94	166±181		

表 9-3-11　发锰(Mn)

地区	观测对象	n	含量(μg/g)	说明	文献
印度	非职业性暴露:				[70]
	孟买市男性居民	12	4.6(1.1~7.6)	印度人发锰浓度较高似乎是因为饮食习惯不同所致	
	孟买市女性居民	12	10(3.2~19)		
法国	巴黎男性居民	4	3.2(1.8~5.3)		
	巴黎女性居民	18	4.4(0.7~10.9)		
德国	焊工		7	发锰值与每日焊接施工时间、工地条件和焊接工艺有良好的相关性	[70]
	非焊工		1.4		
日本	男性居民	90	1.27±2.46		[71]
(东京)	女性居民	94	1.53±2.45		
美国	在钢厂工作的慢性锰中毒病人(男性)			胸毛含锰浓度是头发的 3 倍,可认为这具有诊断意义	[70]
	头发		29		
	胸毛		107		
	在工业企业周围居住的居民的头发		4.7		
波兰	正常人	31	1.6(0.3~4.6)	发锰浓度反映了与锰接触情况,但与工作时间长短无相关性	[70]
	干电池厂工人:	31			
	工龄<5 年		15.7		
	工龄 5~10 年		13.7		
印尼	正常人	40	2.9	一些(非全部)缺乏蛋白质的儿童,发锰浓度明显偏高,这一偏高有显著性,但并不总适用于作蛋白质不足的确诊依据	[70]
	缺蛋白质的儿童	40	14.7		
印度	成年居民	11	0.29	观察到曼谷成年居民发锰含量明显偏高。这种差异可能由于不同城市居民所摄入的营养成分不同	[70]
美国	丹佛市成年居民	18	0.19		
泰国	曼谷成年居民	25	3.8		
印度	乡村居民				[149]
(新德里)	男:农民	36	4.2±0.5		

续表

地区	观测对象	n	含量(μg/g)	说明	文献
	劳工	2.1	4.2±2.0		
	商人	13	5.4±2.5		
	官员	12	2.8±0.2		
	女:劳工	20	3.7±0.7		
	家庭主妇	19	5.1±1.2		
	城市居民				
	男	25	7.8±1.1		
	女	85	5.0±0.3		
意大利	新生儿: 男	75	1.3±0.1		[173]
	女	82	1.3±0.1		
	6~11岁: 男	41	0.5±0.3		
	女	45	0.5±0.3		
	12~16岁:男	51	1.0±0.1		
	女	42	1.0±0.1		

表 9-3-12　发镍(Ni)

地区	观测对象	n	含量(μg/g)	说明	文献
美国	21~80岁的健康人	20	0.22(0.13~0.51)	发镍浓度随年龄增长而降低,发镍测定可补充血清和尿中镍含量分析,用作体镍含量的指标	[70]
美国	环境性暴露(儿童0~5岁)	265		儿童头发中的镍含量与环境暴露梯度相关	[70]
	Riverhead 区(低)		0.5		
	Queens 区(中)		0.4		
	Bronx 区(高)		0.7		
荷兰	职业性暴露者	8	14.5	过敏对象(Ni湿疹)与非过敏对象间的血浆镍、尿镍和发镍浓度无何差别。职业性暴露对象的血浆镍、尿镍和发镍浓度约为对照者10倍	[70]
	非职业性暴露者				
	男性	10	0.6		
	女性	14	1.0		
加拿大	农村对照者	76	2.1(1.6~17)	从农村到城市暴露环境,居民的发镍含量递增,镍是炼铅厂排放物中铅的公污染物	[70]
	城市对照者	81	2.4(1.2~21)		
	附近有炼铅厂的城市居民	153	4.0(1.0~38)		
美国	成人	15	53±16		[68]
印度	乡村居民				[149]
(新德里)	男: 农民	36	1.8±0.3		
	劳工	21	1.3±0.7		
	商人	13	2.1±0.8		
	官员	12	2.9±2.4		
	女: 劳工	20	2.6±0.4		
	家庭主妇	19	2.1±0.4		
	城市居民				[150]
	男	25	3.6±0.5		
	女	85	4.9±0.5		

表 9-3-13 发铅(Pb)

地区	观测对象	n	含量(μg/g)	说明	文献
日本	铅业工人			随着某些工人发铅含量增高而发现铅中毒症状。可以看出，血铅、尿铅与发铅之间存在着相关性。男性发铅含量可归纳为三类：	[70]
	蓄电池厂男性	9	217(37～550)	非职业性正常铅暴露者；	
	人造丝厂男性	9	168(47～617)	非职业性正常铅暴露者；	
	印刷厂男性	55	55(4～196)	职业性常规铅暴露者	
	印刷厂女性	22	100(13～215)	警告或危险铅暴露	
	标度工人	56	11		
	汽车喷漆工	6	6		
	简管涂漆工	13	23		
	健康男性	9	9.9		
	健康女性		15		
美国	非职业性铅暴露的儿童		中位数 均值	发铅浓度反映了非职业性铅暴露情况。发铅与血铅之间有很好的相关性，这表明发铅可反映出除外源沉积以外的内源吸收情况	[70]
	最高		46 80		
	高		19 32		
	低		11 14		
	低		7.3 13		
	最低		6.8 8.1		
日本	健康人	11	17(4～32)	发铅分析可用作铅作业工人的筛选方法，此类工人与铅接触可能铅中毒	[70]
	铅业工人	12	57～250		
加拿大	邻近次产铅冶炼厂居民		41(14～166)	确定了发铅浓度与血铅浓度间的相关性	[70]
	城镇居民(对照)		13(3～39)		
埃及	对照者	27	9.4	从生化和药物化验而确定的铅吸收程度和中毒情况(血、尿、粪卟啉)与发铅含量之间有相关性，发铅＞30μg/g 时，可视为铅暴露过度的标志	[70]
	铅暴露工人	46	＜20		
		12	20～30		
		8	＞30		
美国	巡警		23.5	警察和车库(或机库)人员血铅和发铅含量高，原因在于空气传播和暴露	[70]
	办公室人员		13.1		
	车库修理工		48		
	勤务与管理员		30		
	距高速公路 2 街段女居民		7.4		
	远离高速公路的女居民		6.0		
新西兰	可能接触铅的男性职工	28	33	未发现发铅含量与年龄和性别相关，只是在可能超过正常剂量的铅暴露群体中发现铅含量明显偏高	[70]
	学生、办事员和教师	44	10		
	其它职业者	61	11		
加拿大	农村对照者	76	10	人发可用于评估铅及其它有毒金属在体中的含量，以及用于研究其间的相互关系	[70]
	城市对照者	45	17		
	邻近冶炼厂的城市居民	121	45		
印度(新德里)	乡村居民 男：农民	36	6.8±1.0		[149]
	劳工	21	4.6±0.8		
	商人	13	12.6±2.2		
	官员	12	4.7±1.6		
	女：劳工	20	7.9±1.6		[149]
	家庭主妇	19	6.1±1.1		
	城市居民				
	男	25	8.5±1.9		[150]
	女	85	13.7±1.7		
意大利	新生儿：男	75	1.6±0.2		[173]
	女	82	1.4±0.2		
	6～11 岁：男	41	1.7±0.5		
	女	45	3.4±0.6		
	12～16 岁：男	51	3.0±0.4		
	女	42	3.1±0.4		

表 9-3-14　发锑(Sb)

地区	观测对象	n	含量($\mu g/g$)	说明	文献
加拿大	乡村居民	76	7.9	居住地区的环境明显地影响发中的锑含量	[70]
	城镇居民	45	9.7		
	邻近冶炼厂的城镇居民	121	14.6		
日本	男性居民	96	0.06±0.07		[71]
	女性居民	95	0.05±0.05		
美国			2.04±0.78		[68]
意大利	成年居民	74	0.16±0.14		[56]

表 9-3-15　发硒(Se)

地区	观测对象	n	含量($\mu g/g$)	说明	文献
意大利	汞冶炼厂男性工人	7	0.45(2.1～0.66)	与汞接触得越多,血中硒浓度高;但发硒含量与接触汞的程度无相关性	[70]
	男性汞矿工	13	0.43(4.1～0.45)		
	不接触汞的对照者	12	0.33(0.22～0.51)		
美国	饮用高硒井水的居民	39	0.46(0.02～2)	尿硒和发硒明显地与井水含硒相关,分析数据表明头发可用于监测硒暴露情况	[70]
意大利	成人	86	0.8±0.4		[56]
美国	成人	13	1.0±0.14		[68]
日本	男性居民	100	3.8±2.3		[71]
	女性居民	102	3.4±2.0		
加拿大	铅冶炼厂附近的居民	153	2.6(0.22～7.7)	处于暴露环境的城市居民发硒含量比对照者高。硒是冶炼厂排放的共污染物,在区域性落尘与土壤样品中硒含量也增高	[70]
	城市居民(对照)	81	1.8(0.26～6.4)		
	乡村居民(对照)	76	1.8(0.32～4.8)		
美国	观察对象营养良好(24～45岁)	22	0.2～0.6	膳食与发硒之间未见良好相关,但发硒与谷胱甘肽过氧化物酶浓度之间有良好相关	[70]

表 9-3-16　发硅(Si)

地区	观测对象	n	含量($\mu g/g$)	说明	文献
	造船厂焊工:				[70]
	工龄 0		44		
	工龄 0～5 年		59.9		
	工龄 5～10 年		78.4		
	工龄>10 年		86.8		
	3～75 岁男性	247		在非职业性暴露观测对象中,发硅含量无差异	[70]
	金色头发		42		
	黑色头发		41		
	棕褐色头发		39.8		

表 9-3-17　发锡(Sn)

地区	观测对象	n	含量($\mu g/g$)	说明	文献
美国	处于不同环境性暴露程度的儿童	265		儿童发锡浓度与环境暴露相关	[70]
	Riverhead(低)		0.54		
	Queens(中)		0.44		
	Bronx(高)		0.83		
美国	成人	5	14.5±2.1		[68]
日本	男性居民	75	60±52		[71]
	女性居民	87	107±88		

表 9-3-18　发钒(V)

地区	观测对象	n	含量($\mu g/g$)	说明	文献
美国	环境暴露:			成年与儿童发中钒含量明显与环境暴露梯度相关	[70]
	0～15 岁儿童	265			
	低暴露		0.20		
	中暴露		0.24		
	高暴露		0.40		
	成人	193			
	低暴露		0.12		
	中暴露		0.20		
	高暴露		0.35		
日本	男性居民	85	0.086±0.11		[71]
	女性居民	95	0.090±0.088		

表 9-3-19　发锌(Zn)

地区	观测对象	n	含量($\mu g/g$)	说明	文献
埃及	埃及矮人	10	54	人发分析看来是可靠、简便且无损伤的检验人体锌储量的方法	[70]
	埃及矮人(曾用硫酸锌治疗)	8	121		
	正常埃及人	12	103		
	纽约男人	6	119		[70]
伊朗	低锌饮食村民	49	126		[70]
	对照	39	220		
伊朗	村童	75	199(151～254)		[70]
美国	新生儿	25	174	补锌后,患味觉减退的儿童随发锌含量增高而恢复正常	[70]
	幼儿和儿童(3 个月～4 岁)	93	88		
	儿童和少年(4～17 岁)	132	153		
	青年和壮年(17～40 岁)	88	180		
	<4 岁的儿童,食欲不佳,发育不良和味觉减退	10	70		
英国	正常儿童				[70]
	男孩(10～11 岁)	92	118		
	女孩(10～11 岁)	127	146		
爱尔兰	65～95 岁正常人			测得的发锌与血浆锌浓度平均值无相关性	[70]
	未补充维生素的男性	28	203		
	未补充维生素的女性	76	214		
	补给维生素的男性	7	246		
	补给维生素的女性	35	247		
新西兰	玻利尼西亚男性	32	250		[70]
	玻利尼西亚女性	34	155		
美国	成长良好的儿童	74	87		[70]
	中等收入家庭儿童	42	131		
	美籍西班牙 4 岁儿童	90	131(69～219)		
	素食者	79	236		
	非素食者	41	276		
美国	正常成人	33	186	软骨病儿童的正常父母,其发锌偏低而发铜偏高,这表明缺锌可能引发此类病变的重要因素	[70]
	软骨发育不全儿童父母	27	162		
	患软骨发育不全儿童	11	130		
	体质性发育迟缓的儿童	109	163		
	家族性矮身材的儿童	43	180		

续表

地区	观测对象	n	含量(μg/g)	说明	文献
意大利	成人	90	185±59		[56]
	新生儿：男	75	131±5		[173]
	女	82	129±4.3		
	6～11 岁：男	41	157±7		
	女	45	139±8.0		
	12～16 岁：男	51	109±4		[173]
	女	42	122±6		
	儿童： 男		137.45±27.67		[174]
	女		139.54±31.54		
	青春期：男		145.21±32.55		
	女		158.65±41.14		
	成人： 男		171.12±26.42		
	女		188.11±41.32		
美国	成人	20	204±40		[68]
日本	男性	100	164±74		[71]
（东京）	女性	102	197±13		
日本	1～4 岁青少年				[72]
	男孩	7	116±56		
	女孩	4	158±96		
	5～9 岁青少年				
	男孩	19	114±37		
	女孩	18	141±64		
	10～14 岁青少年				
	男孩	21	169±44		
	女孩	18	177±49		
	15～19 岁青少年				
	男孩	28	160±36		
	女孩	14	170±46		
印度	乡村居民				[149]
（新德里）	男：农民	36	225.1±12		
	劳工	21	243.8±24		
	商人	13	183.0±24		
	官员	12	230.4±36		
	女：劳工	20	237.8±20		
	家庭主妇	19	187.8±16		
	城市居民				[150]
	男	25	202.5±17		
	女	85	229.5±11		

表 9-3-20 发银、金、硼、钡、溴、铈、铯

元素	地区	观察对象	n	含量(μg/g)	文献	元素	地区	观察对象	n	含量(μg/g)	文献
银(Ag)	美国	成年居民	20	2.17±0.76	[68]	溴(Br)	美国	成年居民	15	6.6±2.0	[68]
	日本东京	男性居民	60	0.21±0.16	[71]		日本东京	男性居民	100	5.4±6.4	[71]
		女性居民	63	0.24±0.32				女性居民	102	13.3±17.2	
金(Au)	美国	成年居民	17	0.115±0.064	[68]	铈(Ce)	美国	成年居民	12	3.5±1.7	[68]
	日本东京	男性居民	100	0.013±0.026	[71]		日本东京	男性居民	96	0.61±0.31	[71]
		女性居民	102	0.021±0.046				女性居民	97	0.54±0.25	
硼(B)	英国	成年居民	50	4.3	[77]	铯(Cs)	美国	成年居民	20	0.28±0.06	[68]
钡(Ba)	美国	成年居民	3	28±12	[68]						

表 9-3-21　发铕、碘、铟、铱、镧、钼、钪

元素	地区	观察对象	n	含量(μg/g)	文献	元素	地区	观察对象	n	含量(μg/g)	文献
铕(Eu)	美国	成年居民	20	0.167±0.046	[68]	钼(Mo)	美国	成年居民	2	17.9±8.8	[68]
碘(I)	日本东京	男性居民	93	0.43±0.45	[71]		日本东京	男性居民	58	0.38±0.31	[71]
		女性居民	90	0.44±0.50				女性居民	76	0.49±0.43	
铟(In)	美国	成年居民	3	0.93±0.26	[68]	钪(Sc)	意大利	成年居民	60	0.005 4±0.006 6	[56]
铱(Ir)	美国	成年居民	7	0.00091±0.00012	[68]		美国	成年居民	20	0.354±0.008	[68]
镧(La)	美国	成年居民	10	1.17±0.40	[68]		日本东京	男性居民	74	0.006 5±0.004 7	[71]
	日本东京	男性居民	84	0.040±0.069	[71]			女性居民	70	0.006 5±0.005 5	
		女性居民	67	0.028±0.030							

表 9-3-22　发钐、钽、钛、铀、钨

元素	地区	观察对象	n	含量(μg/g)	文献	元素	地区	观察对象	n	含量(μg/g)	文献
钐(Sm)	日本东京	男性居民	88	0.003 4±0.002 5	[71]			女性居民	71	6.22±5.44	
		女性居民	82	0.004 7±0.005 2		铀(U)	日本东京	男性居民	85	0.086±0.111	[71]
钽(Ta)	美国	成年居民	3	0.05±0.10	[68]			女性居民	95	0.090±0.088	
钛(Ti)	日本东京	男性居民	73	5.35±5.12	[71]	钨(W)	美国	成年居民	3	0.98±0.39	[68]

二、国内不同地区人群头发微量元素含量

表 9-3-23　铝(Al)

地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献	地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献
哈尔滨	男性	45	37.7±30.3	[78]	广州	健康老人男	53	6.87±2.26	[80]
	女性	45	42.3±72.1			女	47	8.32±3.56	
天津市区	成人	50	4.24±1.49	[28]	香港	司机	16	17.56±10.50	[175]
	大学生	33	3.80±1.45			教师	14	9.21±2.55	
	小学生	42	3.40±1.67		太原	对照组工人	20	76.19±21.70	[81]
天津郊县	成人	32	6.31±1.50			烟煤煤矿工人,工龄<10 年	40	125.15±95.01	
	小学生	30	7.45±1.50			工龄≥10 年	20	212.57±206.31	
上海	60~80 岁	14	20.94±14.65	[79]	阳泉	无烟煤煤矿工人,工龄<10 年	98	119.90±98.54	
	90~99 岁	18	21.59±11.51			工龄≥10 年	100	39.63±20.77	
	100 岁以上	22	18.45±11.37				60	51.95±23.30	

表 9-3-24　砷(As)

地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献	地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献
哈尔滨	正常男性	45	1.17±0.59	[78]					
	正常女性	45	1.10±0.50			45 岁	27	0.126	
湖北恩施	低硒区成人	9	0.46±0.06	[90]		50~55 岁	29	0.129	
	中硒区成人	10	0.45±0.05		北京	非砷职业正常人:男	102	中位数:0.043	[83]
	高硒区成人	10	1.06±0.11			女	97	0.031	
上海	60~68 岁	13	0.55±0.42	[79]	韶关	男	100	0.121	
	90~99 岁	16	0.73±0.61			女	100	0.115	
	100 岁以上	23	0.61±0.40		湖南	金矿污染区居民	223	1.240	[84]
韶关	非砷职业人群:20 岁	29	中位数:0.104	[82]		对照居民	34	0.526	
	25 岁	31	0.115		个旧	正常人群	106	1.295±1.288	[85]
	30 岁	29	0.113			砷污染区正常人群	68	2.290±1.788	
	35 岁	29	0.122		香港	司机	8	0.08±0.04	[175]
	40 岁	25	0.117			教师	14	0.12±0.04	

表 9-3-25　镉(Cd)

地区	观测对象	*n*	结果(μg/g)	文献	地区	观测对象	*n*	结果(μg/g)	文献
哈尔滨	男性	45	0.13±0.05	[78]	长寿地区：				[89]
	女性	45	0.13±0.08		广西巴马东山	长寿老人	155	0.37±0.23	
广　西	<10 岁	34	0.47±0.35	[89]	广西巴马凤凰	长寿老人	40	1.23±0.86	
	10 岁～	10	0.15±0.49		广西巴马县		53	0.67±0.40	
	20 岁～	16	0.22±0.13		非长寿地区：				[89]
	30 岁～	17	0.28±0.15		广州市		34	0.16±0.09	
	40 岁～	17	0.33±0.20		五华县(山区)		25	0.46±0.54	
	50 岁～	8	0.34±0.26		四会县(平原)		29	0.18±0.70	
	60 岁～	11	0.56±0.44		沈阳市	长寿老人：男	8	0.12±0.15	[91]
	70 岁	10	0.38±0.26			女	23	0.16±0.28	
	80 岁～	8	0.24±0.12		贵州	正常人群：男	30	0.12±0.08	[92]
湖北恩施	低硒区居民	8	0.12±0.02	[90]		女	55	0.17±0.14	
	中硒区居民	13	0.30±0.06		天津	未孕妇女	40	0.050±0.03	[41]
	高硒区居民	10	17.02±5.82			孕妇：妊中期	16	0.050±0.05	
湖北武汉	健康学童：男	110	0.22±0.54	[36]		妊晚期	20	0.048±0.05	
	女	100	0.19±0.21						

表 9-3-26　钴(Co)

地区	观测对象	*n*	结果(μg/g)	文献	地区	观测对象	*n*	结果(μg/g)	文献
哈尔滨	男性	45	0.22±0.03	[78]	大理	健康儿童	23	0.21±0.15	[95]
	女性	45	0.23±0.07		上海	健康成人：男	60	0.74±0.86	[96]
济　南	学前儿童：甲园	242	0.038±0.031	[94]		女	60	1.00±0.75	
	乙园	92	0.028±0.018						

表 9-3-27　铬(Cr)

地区	观测对象	*n*	结果(μg/g)	文献	地区	观测对象	*n*	结果(μg/g)	文献
上海	6～15 岁：男	20	1.00±0.60	[87]	哈尔滨	男性	45	0.36±0.35	[78]
	女	20	1.09±1.48			女性	45	0.30±0.23	
	16～64 岁：男	150	0.98±0.75		武汉	健康学童：男	110	0.76±0.55	[36]
	女	150	0.89±0.55			女	100	0.79±0.52	
	65～92 岁：男	95	1.40±1.16		大理	健康儿童：男	23	0.19±0.10	[95]
	女	95	1.02±0.90		长寿地区：				[89]
南京	4～15 岁：男	33	0.78±0.48	[87]	广西巴马东山		155	0.42±0.45	
	女	14	0.56±0.51		广西巴马凤凰		40	0.36±0.15	
	16～50 岁：男	122	1.41±1.11		广西巴马县	长寿老人	53	0.16±0.18	
	女	86	1.61±1.04		非长寿地区：				

续表

地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献	地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献
广州市	50～59	22	1.47±0.01			40～49岁	12	0.34±0.36	
	60～69	18	0.34±0.39			50～59岁	11	0.43±0.47	
	长寿老人	34	0.48±0.15		福建长乐	11～19岁	6	0.20±0.11	
五华县(山区)		25	0.34±0.39			20～29岁	9	0.25±0.15	
四会县(平原)		29	0.23±0.43			30～39岁	29	0.20±0.10	
上海	60～80岁	15	0.35±0.26	[79]		40～49岁	19	0.19±0.13	
	90～99岁	18	0.42±0.27			50～59岁	10	0.29±0.10	
	100岁以上	24	0.34±0.30		福建宁化	11～19岁	9	0.14±0.06	
沈阳	长寿老人:男	8	0.24±0.31	[91]		20～29岁	45	0.21±0.10	
	女	23	0.55±1.47			30～39岁	24	0.17±0.15	
福州	11～19岁	4	0.45±0.18	[97]		40～49岁	20	0.14±0.06	
	20～29岁	21	0.42±0.46			50～59岁	36	0.16±0.06	
	30～39岁	15	0.39±0.36						

表 9-3-28　铜(Cu)

地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献	地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献
上海	6～15岁:男	20	11.9±5.6	[87]		蒙古族大学生:男	134	11.44±3.88	
	女	20	15.9±8.2			女	128	14.30±6.41	
	16～64岁:男	150	10.4±3.8		广西	<10岁	36	7.4±1.4	[87]
	女	150	11.5±5.4			10岁～	16	6.3±1.5	
	65～92岁:男	95	11.1±3.3			20岁～	19	8.2±4.5	
	女	95	11.9±3.1			30岁～	22	7.4±1.0	
南京	4～15岁:男	33	11.6±2.1	[151]		40岁～	19	6.8±1.7	
	女	14	13.2±2.6			50岁～	14	7.6±1.5	
	16～50岁:男	122	12.4±4.1			60岁～	11	7.3±1.0	
	女	86	14.7±4.6			70岁～	10	7.9±1.1	
合肥	儿童	22	13.7±4.6	[152]		80岁～	8	7.4±0.7	
	成人	124	12.7±3.4		湖北黄石	幼儿:男	60	11.9±3.7	[151]
	男性	80	13.0±3.7			女	60	11.9±2.6	
	女性	66	13.5±4.2			儿童:男	67	10.9±3.2	
济南	0～17岁	514	10.7±4.0	[153]		女	67	11.9±8.0	
	18～50岁	369	10.4±4.8			青年:男	72	13.2±5.1	
哈尔滨	男	45	7.6±2.8	[78]		女	80	12.7±5.9	
	女	45	13.2±3.8			中年:男	105	12.5±10.3	
呼和浩特	汉族大学生:男	122	16.49±7.57	[1]		女	61	13.0±7.0	
	女	136	15.33±7.57			老年:男	55	12.0±5.5	

续表

地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献
	女	63	13.6±9.9	
天津	未孕对照组	32	11.5±1.4	[40]
	孕早期	17	10.1±1.6	
	孕中期	76	10.7±2.3	
	孕晚期	82	11.0±1.8	
大连	健康新生儿:男	3465	6.6±1.9	[98]
	女	3594	6.5±1.9	
广西柳州	正常新生儿:男	42	9.6±5.6	[99]
	女	29	10.8±3.6	
上海	未孕妇女	50	14.5±8.5	[100]
	5~12周孕妇	110	17.3±6.2	
	13~28周孕妇	110	10.5±6.0	
	29~40周孕妇	110	9.9±5.0	
	新生儿	110	6.5±4.1	
天津	未孕妇女	40	9.0±1.5	[41]
	孕妇:妊中期	16	9.0±1.7	
	妊晚期	20	9.9±3.0	
哈尔滨	8岁儿童	412	7.6±1.2	[4]
长春	8岁儿童	128	7.9±0.8	
沈阳	8岁儿童	142	8.4±3.5	
武汉	健康学童:男	110	9.5±3.9	[36]
	女	100	11.2±4.9	
南昌	3岁:男	45	10.3±2.3	[101]
	女	46	10.4±3.2	
	4岁:男	82	9.0±5.9	
	女	66	9.6±5.3	
	5岁:男	106	9.0±3.7	
	女	83	10.3±7.5	
	6岁:男	29	8.4±3.3	
	女	32	8.9±3.5	
	7岁:男	24	9.7±2.6	
	女	40	8.9±4.8	
	8岁:男	124	9.7±3.6	
	女	104	4.3±3.5	
长沙	3岁:男	7	14.2±5.0	[102]
	女	12	11.2±4.1	
	4岁:男	32	10.9±2.2	
	女	28	10.1±1.8	
	5岁:男	18	11.3±2.0	
	女	13	10.9±2.7	

地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献
	6岁:男	16	10.8±2.7	
	女	10	10.1±1.8	
上海	新生儿:男	54	6.1±2.2	[103]
	女	55	6.7±2.9	
	0.5~4岁:男	73	8.6±6.5	
	女	98	8.8±5.6	
	5~9岁:男	124	8.1±4.3	
	女	101	7.6±2.8	
上海	10~14岁:男	53	8.7±4.4	[103]
	女	61	8.9±4.0	
	产妇	106	9.5±6.4	
江西农村	学前儿童(1985年):1岁	75	8.8±2.6	[104]
	3岁	84	8.4±1.7	
	5~6岁	85	8.6±2.1	
	学前儿童(1986年):2岁	66	8.2±1.2	
	3岁	127	7.7±1.2	
	4岁	114	7.4±1.2	
	5~6岁	68	7.5±1.0	
济南	学前儿童	242	13.7±4.6	[94]
云南大理	健康儿童	23	7.5±1.9	[95]
长寿地区:				[89]
广西巴马东山		155	7.4±1.6	
广西巴马凤凰		40	8.7±2.3	
广西巴马县	长寿老人	53	6.9±2.4	
非长寿地区:				
广州市	50~59	22	32.0±28.0	
	60~69	18	52.8±16.6	
	长寿老人	34	9.7±2.3	
五华县(山区)		25	15.1±8.6	
四会县(平原)		29	18.2±7.3	
上海	60~80岁	15	9.2±3.3	[79]
	90~99岁	18	14.4±16.8	
	100岁以上	24	8.9±5.2	
沈阳	长寿老人:男	8	7.7±2.3	[91]
	女	23	8.1±3.6	
广州	健康中、老年人:男	53	8.1±1.3	[80]
	女	47	8.8±1.3	
香港	司机	16	9.81±2.83	[175]
	教师	11	13.73±2.49	

表 9-3-29　氟(F)

地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献
哈尔滨	8 岁儿童	139	2.9±0.4	[4]
长春	8 岁儿童	127	2.9±0.3	
沈阳	8 岁儿童	142	3.6±0.4	

表 9-3-30　铁(Fe)

地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献
上海	6～15 岁:男	20	14.3±4.5	[87]
	女	20	18.7±9.0	
	16～64 岁:男	150	11.0±4.3	
	女	150	14.4±7.9	
	65～92 岁:男	95	12.9±5.6	
	女	95	11.5±5.1	
南京	4～15 岁:男	33	12.3±4.5	[87]
	女	14	13.0±6.0	
	16～50 岁:男	122	9.7±6.2	
	女	86	9.9±4.3	
合肥	儿童	20	28.6±12.8	[152]
	成人	113	27.1±12.1	
	男性	69	26.1±10.6	
	女性	64	28.2±13.5	
济南	0～17 岁	517	13.7±7.2	[153]
	18～50 岁	373	10.2±5.7	
哈尔滨	男	45	61±4.4	[78]
	女	45	61±7.8	
呼和浩特	汉族大学生:男	122	18.6±16.0	[1]
	女	136	19.6±16.3	
	蒙古族大学生:男	134	16.4±13.8	
	女	128	20.8±17.8	
大连	正常新生儿:男	656	48.1±22.1	[98]
	女	608	47.1±21.6	
柳州	正常新生儿:男	42	17.8±7.5	[99]
	女	29	8.8±3.9	
	正常生母	71	14±8.4	
上海	未孕妇女	50	28.1±16.1	[100]
	5～12 周孕妇	110	20.1±13.9	
	13～28 周孕妇	110	13.1±9.2	
	29～40 周孕妇	110	10.5±9.4	
	新生儿	110	18.0±11.0	
哈尔滨	8 岁儿童	139	16.2±5.4	[4]
长春	8 岁儿童	127	21.6±8.3	
沈阳	8 岁儿童	142	17.6±6.0	
武汉	健康学童:男	110	32.8±11.3	[36]
	女	100	30.3±11.0	
南昌	3 岁:男	45	35.3±24.8	[101]
	女	46	33.2±31.5	
	4 岁:男	82	43.3±45.8	
南昌	女	66	43.3±67.3	[101]
	5 岁:男	106	47.0±42.6	
	女	83	52.3±60.5	
	6 岁:男	29	84.4±94.7	
	女	32	66.8±68.3	
	7 岁:男	24	31.5±26.4	
	女	40	23.9±13.8	
	8 岁:男	124	29.9±18.1	
	女	104	31.2±23.2	
上海	新生儿:男	54	13.9±5.0	[103]
	女	55	15.0±7.3	
	0.5～4 岁:男	73	30.6±13.6	
	女	98	30.0±11.1	
	5～9 岁:男	124	23.4±9.8	
	女	101	25.5±10.9	
	10～14 岁:男	53	23.5±12.7	
	女	61	20.3±10.4	
	产妇	106	11.6±5.5	
江西农村	学前儿童(1985 年):1 岁	75	91±39	[104]
	3 岁	84	88±31	
	5～6 岁	85	103±42	
	学前儿童(1986 年):2 岁	66	92±30	
	3 岁	127	113±38	
	4 岁	114	114±39	
	5～6 岁	68	118±32	
济南	学前儿童	242	18.4±10.5	[94]
石家庄	健康儿童,3 个月～12 岁	1700	24.7±14.2	[107]
云南大理	健康儿童	23	29.9±15.2	[95]
长沙	3 岁:男	7	48.3±16.1	[102]
	女	12	41.4±16.2	
	4 岁:男	32	59.9±51.6	
	女	28	49.9±39.2	
	5 岁:男	18	46.8±27.0	
	女	13	36.5±25.6	
	6 岁:男	16	36.4±13.3	
	女	10	32.2±11.7	
上海	60～80 岁	15	63.7±57.2	[79]
	90～99 岁	18	50.1±37.7	
	100 岁以上	24	69.0±46.3	
沈阳	长寿老人:男	8	15.1±8.5	[91]
	女	23	16.3±9.5	
广州	健康中、老年人:男	53	17.2±14.3	[80]
	女	47	14.1±6.1	
香港	司机	2	31.50±19.09	[175]
	教师	14	26.2±13.2	

表 9-3-31 汞(Hg)

地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献	地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献
哈尔滨	男	45	6.1±2.7	[78]	山东南四湖区	渔民	101	1.04±1.05	[108]
	女	45	1.5±2.7			农民	92	0.18±0.22	
湖北恩施	低硒区居民	10	0.20±0.02	[90]	安达	松花江沿江居民	20	0.47	[109]
	中硒区居民	12	0.13±0.01		溪河		20	0.65	
	高硒区居民	11	0.13±0.01		松江		20	0.46	
上海	60~80 岁	13	1.95±1.00	[79]	白旗		20	0.35	
	90~99 岁	18	1.18±0.73		香港	司机	15	1.71±0.59	[175]
	100 岁以上	24	1.16±0.47			教师	14	3.96±1.36	

表 9-3-32 碘(I)

地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献
上海	60~80 岁	14	0.36±0.37	[79]
	90~99 岁	18	0.59±0.92	
	100 岁以上	22	0.59±0.70	

表 9-3-33 锂(Li)

地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献
哈尔滨	男	45	0.10±0.04	[78]
	女	45	0.11±0.04	

表 9-3-34 镁(Mg)

地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献	地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献
湖北黄石	幼儿:男	60	20.7±19.4	[151]	大连	健康新生儿:男	130	574.6±152.9	[98]
	女	60	49.3±44.3			女	96	577.1±159.7	
	儿童:男	67	31.4±32.1		柳州	正常新生儿:男	42	160.4±32.3	[99]
	女	67	89.9±73.8			女	29	164.6±34.9	
	青年:男	72	59.9±42.5			正常生母	71	41.7±28.3	
	女	80	136.6±113.5		江西农村	学前儿童(1985 年):1 岁	75	51.2±29.1	[104]
	中年:男	105	48.0±36.3			3 岁	84	42.1±20.8	
	女	61	130.2±97.0			5~6 岁	85	38.3±25.4	
	老年:男	55	43.9±42.1			学前儿童(1986 年):2 岁	66	27.4±8.8	
	女	63	88.8±54.4			3 岁	127	24.4±8.8	
哈尔滨	男	45	79±53	[78]		4 岁	114	22.7±7.4	
	女	45	301±219			5~6 岁	68	23.2±7.3	
天津	未孕妇女	32	333.1±177.4	[40]	石家庄	健康儿童,3 个月~12 岁	1700	23.3±7.7	[107]
	孕妇:妊早期	17	284.8±189.6		广州	健康中、老年人:男	53	37.2±6.6	[80]
	妊中期	76	216.0±131.8			女	47	55.1±44	
	妊晚期	82	147.2±66.2		香港	司机	15	129±40	[175]
	新生儿	71	452.1±157.4			教师	13	80±33	

表 9-3-35　锰(Mn)

地区	观测对象	*n*	结果(μg/g)	文献
上海	6～15岁：男	20	1.3±0.7	[87]
	女	20	4.8±3.8	
	16～64岁：男	150	2.8±1.8	
	女	150	6.8±4.2	
	65～92岁：男	95	1.3±0.8	
	女	95	1.7±1.6	
南京	4～15岁：男	33	0.9±0.7	[87]
	女	14	1.2±0.7	
	16～50岁：男	122	1.6±1.5	
	女	86	2.0±1.6	
呼和浩特	汉族大学生：男	122	1.0±1.0	[176]
	女	136	1.1±0.9	
	蒙古族大学生：男	134	1.0±0.9	
	女	128	1.1±0.9	
湖北黄石	幼儿：男	60	1.0±0.7	[151]
	女	60	2.0±1.0	
	儿童：男	67	1.1±0.7	
	女	67	2.4±1.7	
	青年：男	72	1.8±1.4	
	女	80	3.7±2.7	
	中年：男	105	1.6±1.2	
	女	61	3.0±2.8	
	老年：男	55	1.6±1.3	
	女	63	2.9±2.5	
合肥	儿童	28	1.4±0.8	[152]
	成人	30	1.9±1.0	
	男性	30	1.3±1.0	
	女性	28	2.0±1.4	
广西	<10岁	36	31.5±18.5	[89]
	10岁～	16	26.8±17.7	
	20岁～	19	14.5±7.8	
	30岁～	22	25.7±16.7	
	40岁～	19	25.9±14.2	
	50岁～	14	24.3±13.3	
	60岁～	11	15.9±10.0	
	70岁～	10	17.5±9.8	
	80岁～	8	20.3±10.1	
大连	健康学童：男	1326	2.3±0.9	[98]
	女	1392	2.2±0.9	
柳州	正常新生儿：男	42	7.4±5.7	[99]
	女	29	8.2±5.2	
	正常生母	71	2.0±1.4	
上海	未孕妇女	50	4.3±3.8	[100]
	5～12周孕妇	110	3.2±2.1	
	13～28周孕妇	110	2.6±2.0	
	29～40周孕妇	110	1.9±1.2	
	新生儿	110	2.2±2.1	

地区	观测对象	*n*	结果(μg/g)	文献
天津	未孕妇女	40	1.6±0.6	[41]
	孕妇：妊中期	16	1.0±0.5	
	妊晚期	20	1.1±0.6	
哈尔滨	8岁儿童	141	2.2±1.8	[4]
长春	8岁儿童	128	1.6±0.6	
沈阳	8岁儿童	135	5.8±3.5	
武汉	健康学童：男	110	1.1±0.8	[36]
	女	100	1.3±6.9	
南昌	3岁：男	45	6.3±5.1	[101]
	女	46	8.5±5.6	
	4岁：男	82	6.4±6.0	
	女	66	10.6±15.6	
	5岁：男	106	5.9±4.7	
	女	83	10.5±12.9	
	6岁：男	29	8.4±8.9	
	女	32	9.9±5.3	
	7岁：男	24	5.3±2.9	
	女	40	10.8±11.8	
	8岁：男	124	7.7±9.7	
	女	104	12.2±12.5	
上海	新生儿：男	54	1.8±1.4	[103]
	女	55	2.0±1.6	
	0.5～4岁：男	73	3.2±1.6	
	女	98	2.7±1.8	
	5～9岁：男	124	2.4±1.5	
	女	101	2.7±1.5	
	10～14岁：男	53	2.5±2.0	
	女	61	3.4±2.0	
	产妇	106	1.8±1.4	
江西农村	学前儿童(1985年)：1岁	75	23.3±12.8	[104]
	3岁	84	20.8±10.9	
	5～6岁	85	20.2±12.1	
	学前儿童(1986年)：2岁	66	11.6±4.9	
	3岁	127	9.9±5.3	[104]
	4岁	114	8.5±4.1	
	5～6岁	68	7.8±3.7	
云南大理	健康儿童	23	3.6±2.1	[95]
长寿地区：				[89]
广西巴马东山		155	22.5±13.1	
广西巴马凤凰		40	12.6±11.5	
广西巴马县	长寿老人	53	20.6±17.9	
非长寿地区：				
广州市	50～59岁	22	3.5±3.6	
	60～69岁	18	3.3±1.8	
	长寿老人	34	2.2±0.8	
五华县(山区)		25	8.0±5.1	

续表

地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献	地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献
四会县(平原)		29	11.8±8.5			女	23	6.6±8.3	
上海	60～80岁	15	1.9±2.4	[79]	广州	健康中老年人:男	53	0.7±0.6	[80]
	90～99岁	18	2.5±4.1			女	47	0.7±1.8	
	100岁以上	22	2.6±3.1		香港	司机	15	2.55±1.03	[175]
沈阳	长寿老人,男	8	2.0±1.7	[91]		教师	14	1.01±0.32	

表 9-3-36　钼(Mo)

地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献	地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献
哈尔滨	8岁儿童	129	0.099±0.059	[4]	沈阳	8岁儿童	138	0.069±0.021	
长春	8岁儿童	106	0.070±0.020		云南大理	健康儿童	23	0.070±0.026	[95]

表 9-3-37　镍(Ni)

地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献	地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献
上海	6～15岁:男	20	0.75±0.38	[87]		50岁～	9	1.37±1.12	
	女	20	1.07±0.76			60岁～	11	1.45±0.55	
	16～64岁:男	150	0.77±0.58			70岁～	9	1.17±0.75	
	女	150	1.51±1.31			80岁～	6	0.82±0.51	
	65～92岁:男	95	0.69±0.35		长寿地区:				
	女	95	0.81±0.44		广西巴马东山		155	1.18±0.85	
南京	4～15岁:男	33	0.35±0.26	[87]	广西巴马凤凰		40	1.23±0.86	
	女	14	0.42±0.20		广西巴马县	长寿老人	53	0.67±0.40	
	16～50岁:男	122	0.54±0.32		非长寿地区:				
	女	86	0.52±0.54		广州市	50～59岁	22	2.97±0.47	
哈尔滨	男	45	0.56±0.34	[78]		60～69岁	18	1.78±0.06	
	女	45	0.80±0.59			长寿老人	34	0.98±0.71	
广西	<10岁	35	1.34±1.30	[89]	五华县(山区)		25	1.58±1.90	
	10岁～	9	0.63±0.29		四会县(平原)		29	2.00±1.39	
	20岁～	17	1.38±0.92		沈阳	长寿老人:男	8	0.25±0.28	[91]
	30岁～	19	1.79±1.21			女	23	0.46±0.65	
	40岁～	16	1.65±0.99						

表 9-3-38　铅(Pb)

地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献	地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献
上海	6～15岁:男	20	11.8±6.3	[87]		女	150	4.2±2.1	
	女	20	9.4±9.1			65～92岁:男	95	5.3±4.1	
	16～64岁:男	150	5.4±4.9			女	95	5.1±4.5	

续表

地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献	地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献
南京	4～15 岁:男	33	8.7±6.5			29～40 周孕妇	110	2.0±1.1	
	女	14	10.2±8.3			新生儿	110	1.8±1.4	
	16～50 岁:男	120	6.3±6.2		上海	新生儿:男	54	1.6±1.3	[103]
	女	83	5.4±4.8			女	55	1.5±1.1	
合肥	儿童	26	11.5±6.2	[152]		0.5～4 岁:男	73	11.8±9.6	
	成人	118	8.0±4.8			女	98	11.5±10.2	
	男性	73	9.8±6.9			5～9 岁:男	124	8.6±7.3	
	女性	71	9.3±6.8			女	101	5.7±3.9	
哈尔滨	男	45	13.3±26.8	[78]		10～14 岁:男	53	5.1±3.8	
	女	45	6.5±8.1			女	61	2.8±1.7	
柳州	正常新生儿:男	42	13.1±7.7	[99]		产妇	106	2.3±1.5	
	女	29	11.6±8.0		广州市	健康中、老年人:男	50	2.6±2.8	[80]
	正常生母	71	9.6±6.2			女	45	2.3±2.2	
上海	未孕妇女	50	3.7±3.5	[100]	香港	司机	10	23.52±19.98	[174]
	5～12 周孕妇	110	2.9±2.1			教师	14	7.26±2.93	
	13～28 周孕妇	110	2.0±1.4						

表 9-3-39　锑和钪(Sb&Sc)

地区	元素	观测对象	n	结果(μg/g)	文献	地区	元素	观测对象	n	结果(μg/g)	文献
上海	锑	60～80 岁	15	0.15±0.16	[79]	上海	钪	60～80 岁	15	0.007 9±0.006 7	
		90～99 岁	18	0.25±0.25				90～99 岁	18	0.006 7±0.003 8	
		100 以上	24	0.11±0.11				100 岁以上	24	0.008 8±0.005 2	

表 9-3-40　硒(Se)

地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献	地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献
哈尔滨	男	45	1.2±0.5	[78]		女	55	3.35±1.90	
	女	45	1.7±0.4			0.5～4 岁:男	73	1.38±1.18	
湖北恩施	低硒区居民	14	0.57±0.02	[90]		女	98	1.55±1.19	
	中硒区居民	21	2.75±0.62			5～9 岁:男	124	1.04±0.83	
	高硒区居民	16	14.56±1.64			女	101	1.64±0.99	
上海	60～80 岁	15	0.58±0.18	[79]		10～14 岁:男	53	1.21±1.05	
	90～99 岁	18	0.62±0.22			女	61	2.47±1.38	
	100 岁以上	24	0.75±0.53			产妇	106	2.04±1.57	
沈阳	长寿老人:男	8	0.30±0.31	[91]	江西农村	学前儿童(1985 年):1 岁	75	0.42±0.08	[104]
	女	23	0.54±0.59			3 岁	84	0.37±0.08	
哈尔滨	8 岁儿童	137	0.51±0.09	[4]		5～6 岁	85	0.36±0.07	
长春	8 岁儿童	130	0.44±0.06			学前儿童(1986 年):2 岁	66	0.38±0.08	
沈阳	8 岁儿童	143	0.47±0.09			3 岁	127	0.36±0.09	
武汉	健康学童:男	110	1.03±0.53	[36]		4 岁	114	0.37±0.10	
	女	100	1.13±0.64			5～6 岁	68	0.37±0.07	
上海	新生儿:男	54	3.66±1.99	[103]					

表 9-3-41 锶(Sr)

地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献	地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献
上海	6～15 岁:男	20	1.1±1.1	[87]	上海	未孕妇女	50	4.8±3.8	[100]
	女	20	7.9±7.1			5～12 周孕妇	110	3.2±2.0	
	16～64 岁:男	150	4.5±2.9			13～28 周孕妇	110	3.4±3.0	
	女	150	11.6±6.5			29～40 周孕妇	110	1.9±1.0	
	65～92 岁:男	95	1.8±1.7			新生儿	110	3.8±2.4	
	女	95	2.6±2.8		哈尔滨	8 岁儿童	140	3.1±2.8	[4]
南京	4～15 岁:男	33	1.0±0.9	[87]	长春	8 岁儿童	127	2.6±1.5	
	女	14	5.1±5.3		沈阳	8 岁儿童	139	5.1±3.9	
	16～50 岁:男	122	4.5±3.9		沈阳	长寿老人:男	8	2.9±3.2	[91]
	女	86	16.8±7.3			女	23	6.7±9.0	

表 9-3-42 钛(Ti)

地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献	地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献
上海	6～15 岁:男	20	4.5±2.6	[87]		女	95	3.8±2.1	
	女	20	6.9±6.2		南京	4～15 岁:男	33	2.8±1.6	
	16～64 岁:男	150	4.3±2.8			女	14	3.9±3.9	
	女	150	4.4±2.2			16～50 岁:男	122	3.2±2.2	
	65～92 岁:男	95	4.8±3.0			女	86	4.0±2.3	

表 9-3-43 钒(V)

地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献	地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献
哈尔滨	男	45	0.2	[78]	香港	司机	16	97.50±70.47	[175]
	女	45	0.2			教师	14	42.07±8.80	

表 9-3-44 锌(Zn)

地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献	地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献
上海	6～15 岁:男	20	161±44	[87]	合肥	儿童	21	180±54	[152]
	女	20	182±68			成人	111	209±46	
	16～64 岁:男	150	179±38			男性	72	195±43	
	女	150	191±47			女性	60	213±50	
	65～92 岁:男	95	209±35		天津	未孕妇女	40	158±25	[41]
	女	95	189±40			孕妇:妊中期	16	175±44	
南京	4～15 岁:男	33	156±33	[87]		妊晚期	20	163±33	
	女	14	165±75		济南	0～17 岁	1 778	156±46	[204]
	16～50 岁:男	122	197±39			18～50 岁	369	183±54	
	女	86	209±62		哈尔滨	男	45	137±37	[78]

续表

地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献	地区	观测对象	n	结果(μg/g)	文献
	女	45	166±149			妊娠晚期妇女	73	118±33	
呼和浩特	汉族大学生:男	122	182±28	[176]	武汉	非孕妇女	47	187±39	
	女	136	180±18			妊娠早期妇女	100	176±31	
	蒙古族大学生:男	134	179±21			妊娠中期妇女	91	176±27	
	女	128	181±28			妊娠晚期妇女	94	183±43	
广西	<10岁	36	226±46	[89]	聊城	非孕妇女	49	142±44	
	10岁~	16	162±61			妊娠早期妇女	50	156±32	
	20岁~	19	164±41			妊娠中期妇女	93	140±38	
	30岁~	22	157±27			妊娠晚期妇女	100	124±39	
	40岁~	19	157±20		吴忠	妊娠中期妇女	90	182±42	
	50岁~	14	184±26			妊娠晚期妇女	70	186±33	
	60岁~	11	168±26		房山	妊娠早期妇女	83	193±28	
	70岁~	10	185±23			妊娠中期妇女	92	194±27	
	80岁~	8	181±19			妊娠晚期妇女	85	174±49	
湖北黄石	幼儿:男	60	127±32	[151]	天津	未孕妇女	32	199±23	[40]
	女	60	130±45			孕妇:妊早期	17	194±19	
	儿童:男	67	144±31			妊中期	76	196±26	
	女	67	143±33			妊晚期	82	204±36	
	青年:男	72	146±25			新生儿	71	218±36	
	女	80	162±41		哈尔滨	8岁儿童	142	127±32	[4]
	中年:男	105	157±35	[151]	长春	8岁儿童	129	125±32	
	女	61	165±49		沈阳	8岁儿童	142	123±27	
	老年:男	55	175±56		武汉	健康学童:男	110	154±32	[36]
	女	63	139±33			女	100	153±37	
大连	健康新生儿:男	4716	218±61	[98]	南昌	3岁:男	45	91±73	[101]
	女	3752	220±63			女	46	96±42	
柳州	正常新生儿:男	42	225±37	[99]		4岁:男	82	88±48	
	女	29	225±41			女	66	90±59	
	正常生母	71	118±25			5岁:男	106	78±38	
上海	未孕妇女	50	206±68	[100]		女	83	99±87	
	5~12周孕妇	110	191±53			6岁:男	29	91±63	
	13~28周孕妇	110	199±53			女	32	100±39	
	29~40周孕妇	110	215±58			7岁:男	24	93±33	
	新生儿	110	297±87			女	40	88±42	
朝阳	非孕妇女	66	172±27	[110]		8岁:男	124	116±60	
	妊娠早期妇女	22	182±36			女	104	123±42	
	妊娠中期妇女	101	176±29		长沙	3岁:男	7	186±92	[102]
	妊娠晚期妇女	98	175±38			女	12	167±41	
哈尔滨	妊娠早期妇女	74	164±37			4岁:男	32	130±69	
	妊娠中期妇女	189	160±38			女	28	116±46	
	妊娠晚期妇女	92	168±52			5岁:男	18	106±37	
太仓	非孕妇女	49	185±52			女	13	165±65	
	妊娠早期妇女	64	155±24			6岁:男	16	130±48	
	妊娠中期妇女	75	180±32			女	10	152±58	
	妊娠晚期妇女	89	160±35		西安	0岁~男	10	133±45	[177]
南宁	非孕妇女	51	129±31			女	12	137±60	
	妊娠早期妇女	57	134±35	[110]		1~3岁 男	201	115±48	
	妊娠中期妇女	77	119±29			女	136	102±53	

续表

地区	观测对象	n	结果($\mu g/g$)	文献	地区	观测对象	n	结果($\mu g/g$)	文献
	4~6岁 男	251	131±50			产妇	106	207±61	
	女	192	112±46		江西农村	学前儿童(1985年):			
	7~11岁 男	350	150±53			1岁	75	74±32	[104]
	女	351	136±51			3岁	84	78±34	
	12~14岁 男	31	160±43			5~6岁	85	90±28	
	女	17	173±46			学前儿童(1986年):			
云南大理	健康儿童	23	97±37	[95]		2岁	66	82±16	
北京	健康儿童	30	130±33	[111]					
长寿地区:				[89]		3岁	127	85±23	
广西巴马东山		155	170±32			4岁	114	87±27	
广西巴马凤凰		40	190±38			5~6岁	68	91±24	
广西巴马县	长寿老人	53	189±40		呼和浩特	2~14岁汉、蒙、			
非长寿地区:						回儿童:男	1 915	122±33	[112]
广州市	50~59岁	22	245±175			女	1727	114±32	
	60~69岁	18	334±128		济南	学前儿童	242	141±43	[94]
	长寿老人	34	204±59		石家庄	3个月~12岁儿童	1 700	100±38	[107]
五华县(山区)		25	222±105						
四会县(平原)		29	105±85		北京	0~6个月	128	297±27	[96]
上海	60~80岁	15	152±46	[79]		7~12个月	121	173±15	
	90~99岁	18	165±30			1岁~	210	140±11	
	100岁以上	24	145±41			2岁~	242	97±4	
沈阳	长寿老人:男	8	240±95	[91]		3岁~	185	94±3	
	女	23	237±121			4岁~	163	93±3	
广州	健康中、老年人:男	53	181±30	[80]		5岁~	132	100±4	
	女	47	196±34			6岁~	62	104±6	
香港	司机	16	161±80	[174]	桂林市城区	3岁~男	32	121±33	[113]
	教师	14	252±28			女	30	136±39	
上海	新生儿:男	54	238±75	[103]		4岁~男	33	126±29	
	女	55	231±77			女	28	135±40	
	0.5~4岁:男	73	68±39			5岁~男	68	136±36	
	女	98	69±33			女	59	137±46	
	5~9岁:男	124	105±43			6岁~男	25	147±47	
	女	101	111±45			女	25	146±41	
	10~14岁:男	53	133±39						
	女	61	140±46						

第四节 人尿中微量元素含量

表 9-4-1 人尿微量元素临床正常值[60]

正常值(范围)									
元素	μmol/L	mg/24h	μmol/L	mg/24h	元素	μmol/L	mg/24h	μmol/L	mg/24h
铅	<0.39	<0.08	<0.48	<0.1	氟	10~58	0.2~1.1	<53	<1
锌			2.3~18.4	0.15~1.2	硒	0.13~1.27	0.01~0.1		
铜				0.15~0.03	锰	0.18	<0.01		
汞	硝化法<0.25	<0.05			铬	0.2~1.9	0.01~0.1		
	蛋白沉淀法<0.05	<0.01			铍			<0.006	$<5\times10^{-5}$
锑			<82.1	<0.1	镉	0~0.22	0~0.025		
砷	1.8~1.9	0.135~0.139			金			<0.005	<0.001

表 9-4-2 东北三市八岁儿童尿中微量元素含量(mg/L)[4]

元素	哈尔滨			长春			沈阳		
	n	M ± SD	5%～95%	n	M ± SD	5%～95%	n	M ± SD	5%～95%
F	145	0.434 ± 0.138	0.220 – 0.123	124	0.229 ± 0.126	0.125 – 0.507	140	0.362 ± 0.122	0.207 – 0.561
Zn	99	0.369 ± 0.195	0.114 – 0.775	121	0.476 ± 0.196	0.199 – 0.857	140	0.326 ± 0.170	0.100 – 0.647
Cu	144	0.048 ± 0.016	0.025 – 0.076	131	0.046 ± 0.070	0.031 – 0.069	142	0.045 ± 0.014	0.022 – 0.072
Mn	143	0.030 ± 0.009	0.018 – 0.046	128	0.035 ± 0.008	0.020 – 0.048	142	0.042 ± 0.015	0.019 – 0.068
Se	140	0.028 ± 0.014	0.010 – 0.053	129	0.025 ± 0.015	0.006 – 0.045	143	0.048 ± 0.021	0.019 – 0.087
Fe	140	0.185 ± 0.127	0.054 – 0.377	118	0.199 ± 0.143	0.070 – 0.454	142	0.136 ± 0.211	0.101 – 0.699
Sr	145	0.214 ± 0.075	0.105 – 0.334	131	0.210 ± 0.053	0.118 – 0.318	141	0.294 ± 0.098	0.154 – 0.469
Mo	127	0.052 ± 0.031	0.020 – 0.116	131	0.057 ± 0.028	0.015 – 0.107	133	0.053 ± 0.026	0.018 – 0.104

表 9-4-3 美国海军学员尿元素排泄量(M ± SD)[114]

元素	人数	排泄量	元素	人数	排泄量
镁(mmol/24h)	181	6.0 ± 0.2	(μg/g 肌酐)		315 ± 14
(mg/g 肌酐)		64.2 ± 2.4	铜(μmol/24h)	177	0.05 ± 0.003
锌(μmol/24h)	182	10.7 ± 0.4	(μg/g 肌酐)		1.54 ± 0.12

表 9-4-4 最大负荷运动前、后人尿元素含量变化(M ± SD, n = 13)[115]

	尿排泄量(μmol/s × 10^{-4})			肾廓清率(mL/s × 10^{-3})		
	Mg	Zn	Cu	Mg	Zn	Cu
运动前	350 ± 130	5.7 ± 3.4	2.69 ± 2.30	36.69 ± 17.40	25.7 ± 15.9	13.3 ± 11.0
运动后	180 ± 90	2.9 ± 2.3	0.98 ± 1.05	21.84 ± 13.30	13.3 ± 9.7	4.74 ± 5.34

表 9-4-5 尿中元素排泄量的季节变化(M ± SD, μg/d)[116]

季节	A		B		C	
	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu
夏	320 ± 35	60 ± 13	560 ± 49	74 ± 20	300 ± 41	50 ± 4
秋	300 ± 127	43 ± 2	680 ± 60	55 ± 14	230 ± 17	52 ± 2
冬	360 ± 88	63 ± 16	450 ± 55	37 ± 10	240 ± 70	49 ± 8
春	320 ± 70	30 ± 5	470 ± 40	25 ± 5	330 ± 38	39 ± 8
平均	330 ± 25		540 ± 100			

注：1. 三名受试者均为健康女性，其年龄为 A—50 岁，B—26 岁，C—35 岁。
2. 每个数值为 3 天尿样的平均值。

表 9-4-6 健康人尿锌排泄的变化(M ± SD, n = 8)[117]

收尿时间	尿锌含量(μg/4h)	收尿时间	尿锌含量(μg/4h)
6～10	127.7 ± 11.7	18～22	86.9 ± 5.2
10～14	114.0 ± 8.5	22～02	110.4 ± 8.4
14～18	119.9 ± 8.6	02～06	154.2 ± 13.3

表 9-4-7 美国成年妇女补充锰/铁后尿锰变化(M ± SD)[118]

组别	n	尿锰(nmol/d)
补 Mn 组	11	10.6 ± 1.9
补 Fe 组	12	6.5 ± 1.0
补 Mn、Fe 组	11	11.5 ± 2.3
安慰剂组	13	9.1 ± 1.3

注：1. 补锰 15mg/d，补铁 60mg/d。
2. 和安慰剂比较，$P < 0.01$。

表 9-4-8　男性成人在锰摄入量不同时尿锰的变化（M±SD）[119]

尿锰（nmol/g 肌酐）	稳定期（$n=10$）			补充期（$n=5$）	
	2～4 天	23～25 天	37～39 天	对照	试验
	7.4±0.8	7.0±1.1	6.7±1.0	7.0±1.3	7.4±0.8

注：受试者在稳定期锰摄入量为 2.7～2.9mg/d。补充期（7 天）增加 15mg/d。

表 9-4-9　健康人尿硒浓度（M±SD，μg/L）[120]

国家	n	浓度	说明	国家	n	浓度	说明
加拿大	30	96±47（125±76μg/24h）	男性		3	30±8（24±12μg/24h）	北坎特伯雷
法国	92	12±8	成人（14～77 岁）	苏格兰	16	24±8.5	—
德国	18	23.5（16±4.6μg/g 肌酐）	—	美国	1	7	—
英国	5	5±2	男性		66	28.7±8.3μg/g 肌酐	儿童（5～18 岁）
以色列	5	25	成人		5	36.3±1.9	俄亥俄州（女性）
日本	3	47±20（35±11μg/g 肌酐）	成人（一次排尿样）		6	52.9±3.9（54±4μg/24h）	（男性）
	8	99±28（95±12μg/g 肌酐）	—		87	76（115μg/24h）	科罗拉多州
	21	58±26（60±25μg/g 肌酐）	成人（一次排尿样）	委内瑞拉	1055	152（207μg/g 肌酐）	儿童（5～16 岁）
新西兰	3	6.5	男孩（5～15 岁）		111	224μg/g 肌酐	儿童（加拉加斯）
	39	21±9（17±10μg/24h）	南奥他哥		50	636μg/g 肌酐	（含硒地区）

表 9-4-10　素食者的尿硒水平（M±SD，μmol/d）[121]

组别	n	尿硒
素食者	10	0.17±0.10*
饮乳素食者	23	0.16±0.07*
对照：实验室人员	12	0.36±0.16

* 和对照组比较，$P<0.001$。

表 9-4-11　中国不同地区报道的尿硒含量[122]

区域	膳食硒摄入量（μg/d）	尿硒水平（μg/mL）
克山病低硒区	11	0.007
足硒区	116	0.026
高硒区	750	0.14
中毒高硒区	4 990	2.68

表 9-4-12　不同地区成年居民尿硒含量（M±SD）[7]

地区	硒摄入量（μg/d）	尿硒含量（μg/24h）
低硒区	66.3（$n=102$）	26.1±10.3（$n=22$）
高硒区	1 333.8（$n=149$）	566.4±45.0（$n=28$）

表 9-4-13　美国高硒地区居民的尿硒水平（M±SD）[123]

指标	男（$n=24$）	女（$n=20$）	P
硒摄入量：（μg/d）	213±97	128±58	<0.001
（μg/kg BW）	2.6±1.2	2.0±0.8	0.05
尿硒：（μmol/d）	1.77±1.05	1.28±0.95	0.11
（μmol/kg BW）	21.5±12.7	20.3±12.7	0.60

表 9-4-14　高氟饮水地区儿童的尿硒含量（M±SD）[124]

地区	分组	n	尿硒量（μg/d）	平均尿量（mL/d）
高氟区	氟斑牙组	22	25.2±9.5	927
	无症状组	11	19.3±4.9	782
非高氟区	对照组	41	13.5±7.6	985

注：观察对象为波兰的 11～15 岁儿童，高氟区饮水含氟量为 2.7mg/L。

表 9-4-15　补硒儿童尿硒含量变化（M±SD，μg/g）[125]

组别	尿硒
补硒儿童（$n=12$）	12.0±3.12
对照（$n=17$）	2.53±0.88

注：8～12 岁儿童，每周服硒酵母（含硒 700μg），持续 4 个月。

表 9-4-16　克罗地亚健康成人尿硒含量(M±SD, nmol/mmol 肌酐)[126]

年龄(岁)	吸烟		不吸烟	
	男	女	男	女
20～40	16.3±7.0(n=23)	17.2±6.1(n=34)	16.5±5.2(n=24)	17.0±6.1(n=34)
41～60	15.8±4.9(n=25)	18.0±4.2(n=46)	16.1±5.2(n=21)	18.1±4.4(n=23)

表 9-4-17　不同氟含量地区居民尿氟值统计[172]

饮水含氟量(mg/L)	n	尿氟含量(mg/L)		
		中位数	几何均数	标准差
0.68～1.0	538	1.70	1.76	0.04
2.1～3.0	328	3.46	3.18	0.12
31～4.0	161	3.66	3.43	0.17
4.1～5.0	167	4.68	4.65	0.27
5.1～6.0	71	6.81	6.23	0.52
6.1～7.0	360	6.86	6.89	0.26
7.1～8.0	90	9.80	9.86	0.55
8.1～9.0	163	10.20	10.05	0.46
9.1～10.0	72	13.13	12.55	0.99
10.1 以上	426	14.69	14.64	0.58

表 9-4-18　健康人一天内尿氟浓度的动态变化(n=34, mg/L)[128]

	白天尿		夜尿
	首次	以后各次	
范围	0.10～2.10	0.09～1.83	0.16～2.37
最大值/最小值	21.0	20.3	14.6
M±SD	0.59±0.09	0.53±0.07	0.67±0.08

表 9-4-19　健康人一天内尿氟量的动态变化(n=34)[128]

	白天	夜间	全日
范围(mg)	0.12～1.55	0.17～1.44	0.23～2.97
最大值/最小值	12.92	8.47	12.91
M±SD(mg)	0.38±0.05	0.43±0.05	0.81±0.09
氟(mg/h)	0.031 7	0.035 8	0.033 8

表 9-4-20　健康人饮用浓茶前后尿氟含量变化(M±SD)[129]

样品	未饮茶期	饮浓茶期
晨尿:		
平均尿量(mL)	267	361
尿氟浓度(mg/L)	0.40±0.10	0.47±0.12
排氟总量(mg)	0.13±0.04	0.16±0.05
全日尿:		
平均尿量(mL)	1 354	1 980
尿氟浓度(mg/L)	0.44±0.10	0.48±0.15
排氟总量(mg)	0.56±0.12	0.92±0.28**

* 健康成人 20 例，男女各半，未饮茶和饮浓茶期各收集 4 天尿样检查。

** 和未饮茶期比较，$P<0.001$。

表 9-4-21 学龄儿童的身高甲状腺体积指数(HVI)与尿碘水平(M ± SD)[130]

指标	男童		女童	
	哈尔滨	长春	哈尔滨	长春
例数	118	113	113	104
身高(cm)	161 ± 8.0*	155.9 ± 6.7	157.3 ± 5.2*	153.7 ± 4.2
体重(kg)	46.5 ± 9.4*	43.2 ± 6.6	45.5 ± 7.3*	41.7 ± 5.4
甲状腺体积(mL^3)	9.1 ± 3.2*	7.1 ± 2.1	9.4 ± 3.3*	7.4 ± 2.4
HVI	5.6 ± 1.9*	4.5 ± 1.3	5.9 ± 2.1*	4.8 ± 1.5
尿碘(μg/L)	58.6 ± 2.2*	113.2 ± 2.0	58.6 ± 1.8*	104.7 ± 2.1

注:男女儿童均为 13～14 岁, * 和长春比较, $P<0.01$。

表 9-4-22 不同糖对人血浆葡萄糖、胰岛素及尿铬排泄量的影响(M ± SD)[131]

饮料中的糖	*n*	血浆葡萄糖(mmol/L)	血浆胰岛素(pmol/L)	尿铬(pmol/90min)
葡萄糖 + 果糖	20	29 ± 1.2	2 727 ± 301	431 ± 69
葡萄糖	20	32 ± 1.6	2 023 ± 222	333 ± 35
淀粉 + 果糖	20	28 ± 0.9	1 830 ± 136	265 ± 36
淀粉	20	30 ± 0.8	997 ± 86	232 ± 25
水 + 果糖	20	26 ± 0.6	969 ± 57	212 ± 23

表 9-4-23 大气污染对儿童尿钒含量影响(M ± SD, μg/L)[132]

组别	*n*	尿钒
对照组	115	0.64 ± 0.85(0～4.2)
轻污染区	132	1.64 ± 0.87(0～4.2)
重污染区	138	1.52 ± 1.31(0～5.2)

表 9-4-24 正常人尿铍水平(M ± SD)[155]

指标	*n*	尿铍
浓度(μg/L)	25	0.14 ± 0.07(0.03～0.34)
日排出量(μg/24h)	25	0.19 ± 0.12(0.03～0.68)

表 9-4-25 英国成人尿中锂、硼含量($n = 50$, ng/mL)[133]

	中位数	最小值	最大值
Li	9.6	0.8	40.5
B	753	155	2 888

表 9-4-26 健康成人和儿童尿砷排泄量[134]

分组	*n*	尿砷(μg/24h)	
		中值	范围
新生儿	12	0.5	0.2～1.3
婴儿	18	0.7	0.2～1.6
学前儿童	24	3.2	1.4～21.6
学校儿童	28	4.7	1.5～11.1
成人男性	18	11.9	6.8～35.7
成人女性	23	9.0	2.3～33.9
成人吸烟者	20	9.6	2.3～33.9
成人不吸烟者	21	10.9	5.1～35.7

表 9-4-27 国内、外作者报道的人群尿砷正常值[88]

作者	年份	正常值	作者	年份	正常值
云南省卫生防疫站	1963	0.135mg/L(上限)	北京医学院第三附院	1977	0～0.088mg/L
四川医学院	1974	0.11mg/L(95%上限)	刘君卓	1981	＜0.50mg/L
Pinto	1976	0.053mg/L(平均值)	杨正炎	1983	0.26mg/L(95%上限)
Bencko & Symon	1977	0.011mg/L(平均值)	王国荃	1985	0.003～0.076mg/L(95%范围)

表 9-4-28 交通民警尿铅和尿 δ-ALA 含量[135]

	n	尿铅(μg/L)		尿 δ-ALA(mg/L)	
		均值	范围	均值	范围
内勤	12	35.0	10～170	1.00	0～3.86
交通民警	40	80.0	10～260	1.45	0～4.29

注：δ-ALA，δ-氨基乙酰丙酸。

表 9-4-29 露天铅锌矿区人群尿镉含量(M±SD)[156]

性别	尿镉(μg/L)	
	观察区 n	对照区 n
男	8.86±9.78(83)	3.67±2.35(15)
女	8.37±6.28(57)	3.33±1.93(24)
合计	8.62±8.03(140)	3.50±2.14(30)

第五节 其它体液和排泄物中的微量元素含量

表 9-5-1 各期母乳及牛奶中五种微量元素含量*(μg/L)[136]

泌乳期	n	Cu	Fe	Zn	Mn	Cr
初乳	34	66.07±1.37	66.07±1.48	457.90±2.56	2.21±1.63	
过渡乳	19	44.67±1.58	57.54±1.40	221.81±1.87	3.53±1.68	1.03±0.64
成熟乳	19	43.65±1.60	46.77±1.70	118.58±2.47	2.63±1.65	
牛奶	29	33.88±1.25	28.91±1.52	251.19±1.54	11.62±1.46	0.85±0.30

* 含量表示几何均数±几何标准差。

表 9-5-2 人初乳、成熟乳和牛奶中五种元素含量(M±SD)[137]

泌乳期	n	Ca(mmol/L)	Cu(μmol/L)	Fe(μmol/L)	Mg(mmol/L)	Zn(μmol/L)
初乳	27	12.20±4.31	40.39±16.32	80.81±21.91	1.87±0.38	265.16±81.51
成熟乳	29	15.35±5.17	4.96±1.13	53.96±11.92	1.36±0.31	323.12±101.76
牛奶	30	20.51±4.51	15.75±4.61	70.39±14.92	3.65±0.41	251.59±33.67

表 9-5-3 包头市健康产妇乳汁中铜、铁、锌含量(M±SD，μg/dL)[137]

泌乳期(天)	n	Cu	Fe	Zn
1～10	52	62.54±1.34	74.18±1.41	544.42±1.51
11～20	31	49.98±1.28	55.63±1.50	426.58±1.58
21～60	37	39.58±1.45	48.12±1.57	259.12±1.74
61～120	37	31.98±1.35	30.44±1.59	128.70±1.98
121～180	36	19.74±1.20	31.76±1.64	110.71±1.12

表 9-5-4 印度人奶和牛奶中的铜锌含量(M±SD，μg/dL)[138]

元素	人奶(n=48)	牛奶(n=10)
铜	42.46±15.72	17.22±2.31
锌	117.5±67.30	285.3±62.7

表 9-5-5　委内瑞拉妇女母乳中的铁铜含量(M±SD, $n=30$)[139]

泌乳期(日)	铁(μg/dL)	铜(μg/dL)	泌乳期(日)	铁(μg/dL)	铜(μg/dL)
1	64.2±8.1	115.1±8.7	20	14.0±2.0	36.0±3.2
5	34.0±5.0	96.7±3.2	25	10.5±1.7	22.3±2.9
10	22.5±2.4	86.0±4.5	30	9.8±0.8	20.0±2.2
15	20.0±1.5	53.4±3.1			

表 9-5-6　人乳中的镉含量(μg/L 或 μg/kg)[140]

国家	时间	n	平均数	范围	国家	时间	n	平均数	范围
美国	1971	22	19		波兰	1979	303	5.9	2～30
美国	1972	23	11.1*	8.8～133.5	芬兰	1980	4	<2	
奥地利	1976	20	43	28～95	前联邦德国	1981	(104)	17.7/14.9	1～51
前联邦德国	1977	95		3～25	前联邦德国	1981	100	0.1	0.05～70
新西兰	1977	(25)	<1		前联邦德国	1985	<10	0.24	0.08～0.61
匈牙利	1979	53	11/5/11	3～24	前联邦德国	1985	200	17.3/24.6	

* 为中位数。

表 9-5-7　健康人唾液锌含量[141]

年龄性别	n	沉淀(μmol/g)		n	上清液(μmol/g)	
		中位数	范围		中位数	范围
全体						
男、女	229	0.96	0.34～3.10	256	0.61	0.15～1.67
男		0.99	0.34～2.86		0.60	0.15～1.24
女		0.92	0.34～2.86		0.63	0.21～1.67
18～29 岁						
男、女	134	0.98	0.34～3.03	144	0.57	0.15～1.67
男		1.04	0.34～2.61		0.57	0.15～1.13
女		0.92	0.35～3.03		0.55	0.21～1.67
30～64 岁						
男、女	61	0.98	0.43～3.12	70	0.63	0.24～1.24
男		0.99	0.43～2.84		0.64	0.31～1.24
女		0.96	0.44～3.12		0.61	0.24～1.21
≥65 岁						
男、女	34	0.86	0.40～2.43	42	0.70	0.43～1.51
男		0.75	0.40～1.38		0.56	0.43～0.99
女		0.89	0.44～2.43		0.73	0.44～1.51

表 9-5-8　西安正常男子精浆微量元素含量(M±SD, μg/mL, $n=50$)[143]

元素	含量	95%可信限	元素	含量	95%可信限
Mn	0.076 3±0.075 2	0.048 2～0.104 2	Zn	176.881±71.246	148.336～201.462
Cu	0.473 8±0.196 3	0.399 5～0.546 1	Mg	156.191±62.632	127.808～174.582
Fe	0.473 4±0.457 5	0.303 6～0.645 2	Ca	204.863±50.425	189.043～226.683
Se	0.045 0±0.023 5	0.036 2～0.055 4			

表 9-5-9　新加坡 76 名正常男子精浆中镉、铅、硒、锌的含量[10]

元素	Cd(μg/L)	Pb(μg/L)	Se(μg/L)	Zn(mg/L)
含量	0.61	12.4	71.5	202

表 9-5-10　4～6 岁儿童唾液锌含量(μg/g)[142]

	男	女	4 岁～	5 岁～	6 岁～	合计
人数	39	41	20	37	23	80
中位数	6.75	5.74	4.73	4.83	8.4	6.16
几何均数±标准差	5.70±2.01	5.14±2.09	3.94±2.01	4.92±2.04	8.27±1.71	5.41±2.05
范围	1.23～14.83	0.89～17.53	0.99～10.88	0.89～13.68	2.46～17.53	0.89～17.53

表 9-5-11　健康人唾液铜含量[141]

年龄	性别	n	腮腺唾液(μmol/g)		n	混合唾液沉淀(nmol/g)	
			中位数	范围		中位数	范围
全体	男女	188	14.0	4.1～61.7	205	165	8～560
	男		16.0	4.1～53.7		183	8～543
	女		13.2	4.1～61.7		134	8～560
18～29 岁	男女	94	16.0	4.1～61.7	123	179	11～543
	男		16.0	4.1～53.5		195	14～543
	女		14.4	4.1～61.7		151	11～524
30～64 岁	男女	59	14.0	4.1～57.6	50	137	8～560
	男		16.5	4.1～53.5		170	8～526
	女		12.8	4.1～57.6		109	8～560
≥65 岁	男女	35	12.3	4.1～57.6	32	107	8～310
	男		14.0	8.2～32.9		36	8～225
	女		11.9	4.1～57.6		112	11～310

注：上清液中含铜量太低，未达到检测限。

表 9-5-12　孕妇羊水中的锌含量(μg/L)[144]

婴儿性别	n	M±SD	范围	变异系数(%)	95%可信区间
男	28	407.23±23.09	226～640	29.98	360.05～454.81
女	17	334.94±31.63	160～540	38.91	267.88～402.00
合计	45	380.04±19.20	160～640	33.90	341.34～418.84

表 9-5-13　中国 8 个地区 2 831 名孕妇羊水锌含量[145]

孕期	羊水锌(μg/L)(M±SD)
中期	86±64
产期	253±97

表 9-5-14　北京孕产妇羊水锌含量(M±SD)[43]

分组	n	羊水锌(μg/L)
中期产妇组	40	82±64
产妇组	56	235±97

表 9-5-15　长沙地区产妇羊水中的总汞含量(μg/dL)[146]

样品	n	均数(范围)	中位数
羊水	29	0.35(0.10～1.20)	0.31

表 9-5-16　北京青少年指甲* 中的矿物元素含量(μg/g)[147]

元素	小学生指甲	大学生指甲	相对标准偏差	元素	小学生指甲	大学生指甲	相对标准偏差
Al	7.85×10	7.85×10	8.6×10^{-1}	Na	6.00×10	5.42×10	6.9×10^{-1}
Cr	3.20	3.70	2.8	Ni	1.50	1.70	4.2
Ca	1.30×103	1.50×10^{3}	8.0×10^{-1}	Pb	2.00	1.70	8.5
Cu	6.20	5.90	9.6×10^{-1}	Zn	1.16×10^{2}	1.04×10^{2}	6.8×10^{-1}
Cd	9.3×10^{-2}	5.30×10^{-2}	3.2×10	Mo	9.50×10^{-1}	1.00	1.3
Fe	7.60×10	4.00×10	1.6	As		1.50	1.2×10
Hg	5.8×10^{-1}	6.30×10^{-1}	1.3×10	B	7.70×10^{-1}	6.40×10^{-1}	8.5
K	5.30×10	3.30×10	2.0	P	1.79×10^{2}	1.54×10^{2}	1.4
Mg	2.07×10^{2}	2.25×10^{2}	5.7×10^{-1}	S	2.39×10^{4}	2.27×10^{4}	7.4×10^{-1}
Mn	1.50	6.70×10^{-1}	1.9×10				

* 小学生和大学生指甲样品均为群体样品的混合物。

表 9-5-17　不同地区成年居民指甲、趾甲中硒含量(M±SD)[7]

观测点	硒摄入量(μg/g)(n)	指甲(μg/g)(n)	趾甲(μg/g)(n)
低硒区	66.3($n=102$)	0.69±0.02($n=45$)	0.71±0.03($n=18$)
中硒区	196.4($n=158$)	3.97±0.53($n=847$)	2.72±0.33($n=66$)
高硒区	1 333.8($n=149$)	19.37±2.17($n=76$)	12.84±1.05($n=33$)

表 9-5-18　英国成人指甲、趾甲中的锂、硼含量($n=50$, μg/g 湿组织)[77]

样品	元素	中位数	上四分位数	下四分位数	最小值	最大值
指甲	Li	0.47	1.09	0.26	0.08	3.14
	B	15.2	23.4	12.4	7.4	82.7
趾甲	Li	1.63	3.36	0.57	0.15	8.30
	B	17.9	33.5	13.9	7.6	57.4

表 9-5-19　人体眼房水中的铁、铜、锌含量(M±SD)[148]

元素	含量(mg/L)	方法	报道时间(年)	元素	含量(mg/L)	方法	报道时间(年)
铁	0.1～0.2	AAS	1968		0.12	AAS	1967
	0.07±0.03	FIA-AAS	1991		0.123	比色法	1969
铜	0.05～0.2	AAS	1968		0.06±0.01	FIA-AAS	1991
	0.16～0.2	比色法	1964	锌	0.1～0.6	AAS	1968
					0.11±0.04	FIA-AAS	1991

注：AAS, 原子吸收分光光度法；FIA, 流动注射分析。

参 考 文 献

[1] 罗冬秀等,(1987),微量元素,(1),33.
[2] 金益强等,(1992),微量元素与人体健康,(3),41.
[3] 章文敏等,(1990),营养学报,**12**(4),364.
[4] 李春芳等,(1991),微量元素,(1),50.
[5] 陈绍萱等,(1990),微量元素,(1),41.
[6] 孔祥瑞,(1987),微量元素,(3),31.
[7] 杨光圻等,(1990),卫生研究,**19**(2),25.
[8] 吴敦虎等,(1990),环境与健康杂志,**7**(6),279.
[9] 袁尧舜译,(1991),国外医学医学地理分册,**12**(4),161.
[10] Bo Xu et al.,(1994),*Biol. Trace Element Res.*,**40**,53.
[11] Milman N. et al.,(1993),*Trace Element in Medicine*,**10**(2),60.
[12] Kuroda M et al.,(1988),*Trace Element in Medicine*,**5**(3),99.
[13] Master DM et al.,(1992),*Am.J.Clin.Nutr.*,**56**(2),442.
[14] Folin M et al.,(1991),*Biol Trace Element Res.*,**31**(2),151.
[15] Simonoff M et al.,(1988),*Trace Element in Medicine*,**5**(2),64.
[16] Korunova V et al.,(1993),*Biol. Trace Element Res.*,**37**(2-3),97.
[17] Tiran B et al.,(1992),*Trace Element in Medicine*,**9**(2),80.
[18] A. Yarat et al.,(1992),*Biol. Trace Element Res.*,**35**(2),65.
[19] Burgera JL.,(1992),*Trace Element in Medicine*,**9**(3),117.
[20] Hincal F et al.,(1989),*Biol Trace Element Res.*,**20**(1-2),165.
[21] Parnell JMM et al.,(1987),*Biol. Trace Element Res.*,**14**(1-2),59.
[22] 赵光胜等,(1988),营养学报,**10**(4),33.
[23] 王光荣等,(1991),营养学报,**13**(1),54.
[24] 方明,(1990),营养学报,**12**(1),31.
[25] 李钦明等,(1992),营养学报,1992,**14**(4),400.
[26] 孔祥瑞,(1989),微量元素,(2),20.
[27] 胡亚军等,(1994),营养学报,**16**(3),274.
[28] 刘凤贞等,(1991),环境与健康杂志,**8**(2),53.
[29] 黄秀榕等,(1991),营养学报,**13**(2),143.
[30] 方向华等,(1995),营养学报,**17**(2),152.
[31] 杜希牧等,(1986),营养学报,**8**(4),357.
[32] 莎日等,(1988),中国地方病学杂志,**7**(5),293.
[33] 孔祥瑞,(1986),微量元素,(1),21.
[34] 冯捷等,(1987),微量元素,(1),30.
[35] 马栓柱等,(1992),卫生研究,**21**(6),288.
[36] 韩珊瑞等,(1988),营养学报,**10**(2),150.
[37] 黄秀榕等,(1991),营养学报,**13**(2),143.
[38] 龙念学,(1986),微量元素,(2),25.
[39] 梁业成等,(1987),微量元素,(2),42.
[40] 赵利民等,(1988),营养学报,**10**(3),10.
[41] 赵利民等,(1993),营养学报,**15**(1),39.
[42] 周韫珍等,(1991),营养学报,**13**(1),59.
[43] 潘丽梅等,(1992),卫生研究,**21**(1),3.
[44] Raina V et al.,(1990),*Trace Elements in Medicine*,**7**(4),186.
[45] Johnson PE.,(1992),*Am .J.Clin.Nutr.*,**56**(5),922.
[46] Giles et al.,(1994),*Biol. Trace Element Res.*,**41**(3),75.
[47] Ohno H et al.,(1988),*Trace Element in Medicine*,**5**(2),72.

[48] Korunova V et al., (1993), *Biol. Trace Element Res.*, **37**(2-3), 91.
[49] Chakar A et al., (1993), *Biol. Trace Element Res.*, **36**(1), 28.
[50] Akesson B et al., (1985), *Brit. J Nutr.*, **53**, 199.
[51] Delivs HT, (1985), *Clinics in Endocrinology and Metabolism*, **14**(3), 725.
[52] Ohno H et al., (1988), *Trace Element in Medicine*, **5**(2), 72.
[53] 张新华等, (1991), 微量元素, (1), 47.
[54] 安汝国等, (1991), 中国地方病学杂志, **10**(2), 80.
[55] 陈清等, (1985), 环境与健康杂志, **2**(2), 11.
[56] Ingrao G et al., (1990), *Biol. Trace Element Res.*, (**26**&**27**), 702.
[57] 陈清等, (1994), 营养学报, **16**(4), 377.
[58] Shan BG et al., (1990), *Trace element in medicine*, **7**(1), 11.
[59] L. Xia et al., (1989), *Trace Elements in Medicine*, **6**(3), 116.
[60] 李顺保等, (1992), 医学正常值及临床意义速查手册.
[61] Granadillo VA., (1990), *J. Clin. Nutr.*, **51**, 316.
[62] 张秀兰等, (1988), 微量元素, (3), 8.
[63] 杜开如等, (1989), 微量元素, (3), 40.
[64] 贾香莲等, (1993), 微量元素与健康研究, **10**(1), 8.
[65] 郑玉健等, (1989), 国外医学地理分册, (4), 149.
[66] Rokita E et al., (1989), *Trace element in medicine*, **6**(1), 82.
[67] 朱清浒等, (1987), 微量元素, (3), 34.
[68] Tluchor D et al., (1990), *Biol. Trace Element Res.*, (**26**&**27**), 712.
[69] 王子亮等译, (1985), 生物体与重金属, 81.
[70] Richard AP et al., (1983), Trace Elements, Hair Analysis and Nutrition., 26, Keats Publishing Inc, New Canaan, CT.
[71] 苛普仁译, (1987), 微量元素, (6), 64.
[72] 津金昌一郎等, (1985), 日本卫生杂志, **40**(2), 619.
[73] Narang APS et al., (1987), *Trace Elements in Medicine*, **4**(4), 160.
[74] Bosque MA et al., (1991), *Biol. Trace Element Res*, **28**(2), 150.
[75] Folin M et al., (1991), *Biol. Trace Element Res.*, **31**(2), 151.
[76] Schrauzer GN et al., (1992), *Biol. Trace Element Res.*, **34**(2), 167.
[77] Abou-Shakra F. R. et al., (1989), *Trace Elements in Medicine*, **6**(4), 145.
[78] 曾绍娟等, (1985), 中国地方病学杂志, **4**(4), 358.
[79] 刘国柱等, (1987), 微量元素, (3), 26.
[80] 谭寿英等, (1989), 微量元素, (4), 29.
[81] 王桂英等, (1992), 微量元素与健康杂志, (4), 23.
[82] 卢志坚等, (1993), 环境与健康杂志, **10**(1), 21.
[83] 高兆华等, (1993), 环境与健康杂志, **10**(6), 247.
[84] 吴传业等, (1990), 环境与健康杂志, **7**(2), 59.
[85] 何广权(1992), 环境与健康杂志, **9**(4), 177.
[86] 李勇等, (1988), 环境与健康杂志, **5**(6), 5.
[87] 陈志祥等, (1983), 营养学报, **5**(3), 277.
[88] 姚华等, (1987), 中国地方病学杂志, **6**(6), 369.
[89] 朱高章等, (1986), 微量元素, (2), 55.
[90] 周瑞华等, (1990), 卫生研究, **19**(3), 22.
[91] 潘伟文等, (1987), 环境与健康杂志, **4**(4), 35.
[92] 柯长茂等, (1985), 环境与健康杂志, **2**(5), 10.
[93] 李先机等, (1985), 微量元素, (3), 43.
[94] 李兰等, (1990), 营养学报, **12**(3), 297.
[95] 曾绍娟等, (1986), 营养学报, **8**(1), 16.
[96] 张建国等, (1988), 微量元素, (3), 28.

[97] 黄心宜等,(1993),环境与健康杂志,**10**(4),212.
[98] 赵永魁等,(1992),微量元素与健康研究,(4),47.
[99] 雷启萱等,(1989),微量元素,(3),34.
[100] 张建国等,(1988),微量元素,(2),32.
[101] 王呈祥等,(1989),微量元素,(3),22.
[102] 谢克和等,(1989),微量元素,(3),29.
[103] 李翰芳等,(1988),微量元素,(2),34.
[104] 刘胜杰等,(1989),卫生研究,**18**(2),35.
[105] 禹正玲等,(1991),微量元素,(1),55.
[106] 卫其生等,(1989),环境与健康杂志,**6**(4),34.
[107] 石文彬,(1992),中国营养学会第六届学术会议论文摘要汇编,44.
[108] 冯完勋等,(1988),环境与健康杂志,**5**(6),34.
[109] 王喜生等,(1993),环境与健康杂志,**10**(4),146.
[110] 刘树森等,(1993),环境与健康杂志,**10**(1),33.
[111] 冯建英等,(1993),营养学报,**15**(1),48.
[112] 刘振范,(1992),中国营养学会第六届学术会议论文摘要汇编,48.
[113] 冯飞玲等,(1989),微量元素,(3),25.
[114] Singh A et al.,(1989),*Am.J.Clin.Nutr.*,**49**,695.
[115] Vlcek J et al.,(1989),*Trace Elements in Medicine*,**6**(4),150.
[116] Iyenga V,(1989),*Trace Elements in Medicine*,**6**(2),47.
[117] Franco G et al.,(1987),*Trace Elements in Medicine*,**4**(4),163.
[118] Davis CD et al.,(1992),*Am.J.Clin.Nutr.*,**55**(3),749.
[119] Greger JL et al.,(1990),*Am.J.Clin.Nutr.*,**51**(2),457.
[120] Robberecht HJ et al.,(1984),*Clinica Chemica Acta*,**136**,107.
[121] Akesson B et al.,(1985),*Brit.J.Nutr.*,53,199.
[122] Levander OA.,(1985),*Fed.proc*.**44**(9),2579.
[123] Swanson CA et al.,(1990),*Am.J.Clin.Nutr.*,**52**,858.
[124] Wasowicz W et al.,(1988),*Trace Elements in Medicine*,**5**(1),43.
[125] 王志武等,(1988),环境与健康杂志,**5**(3),35.
[126] Devic MM et al.,(1993),*Biol.Trace Element Res.*,**36**(3),287.
[127] 杜明萱等,(1984),营养学报,**6**(1),68.
[128] 王连方等,(1983),中国地方病学杂志,**2**(2),107.
[129] 王鉴清等,(1985),环境与健康杂志,**2**(2),28.
[130] 刘守军等,(1993),中国地方病学杂志,**12**(1),15.
[131] Anderson RA et al.,(1990),*Am.J.Clin.Nutr.*,**51**,864.
[132] 李书隆等,(1986),环境与健康杂志,**3**(3),12.
[133] Shakara FRA et al.,(1989),*Trace Elements in Medicine*,**6**(4),145.
[134] Lombeck I et al.,(1987),*Trace Elements in Medicine*,**4**(3),134.
[135] 李延红等,(1988),环境与健康杂志,**5**(5),24.
[136] 廖端平等,(1986),营养学报,**8**(4),362.
[137] 刘维强等,(1992),微量元素与健康研究,(4),23.
[138] Narang APS et al.,(1988),*Trace Elements in Medicine*,**5**(4),170.
[139] Burguera M.,(1988),*Trace Elements in Medicine*,**5**(2),60.
[140] Muller C.,(1987),*Trace Elements in Medicine*,**4**(1),4.
[141] Bales CN et al.,(1990),*Am.J.Clin.Nutr.*,**51**,462.
[142] 孙玉兰等,(1987),微量元素,(2),36.
[143] 李永海等,(1989),微量元素,(2),22.
[144] 陈巾喜等,(1986),微量元素,(2),23.
[145] 杨月欣,(1992),中国营养学会第六届学术会议论文汇编,22.

[146] 何善元等,(1987),环境与健康杂志,**4**(3),10.
[147] 何俊英等,(1987),微量元素,(3),54.
[148] Alarcon OM et al.,(1991), *Trace Elements in Medicine*, **8**(1), 19.
[149] Sukumer A. and Subramanian R.(1992), *Biol. Trace Element Res.*, **34**, 99.
[150] Sukumer A. and Subramanian R.(1992), *Biol. Trace Element Res.*, **34**, 89.
[151] 丁玉霞等,(1984),营养学报,**6**(3),299.
[152] 阎广文等,(1987),环境与健康杂志,**4**(2),6.
[153] 于青等,(1990),环境与健康杂志,**7**(4),165.
[154] 杨光圻等,(1990),卫生研究,**19**(2),25.
[155] 赵兴成等,(1992),微量元素与健康研究,(4),40.
[156] 柯长茂等,(1985),环境与健康杂志,**2**(5),10.
[157] Kadrabova et al.,(1995), Biol. *Trace Element Res.*, **50**, 13.
[158] Alfthan G et al.,(1992), *J. Trace Elem. Electrolytes Health Dis.*, **6**, 233.
[159] Thorling E B et al.,(1986), *Ann. Clin. Res.*, **18**, 3.
[160] Anastazia Brtkova et al.,(1994), *Biol. Trace Element Res.*, **46**, 167.
[161] Pohl B. and Schnieder AA T,(1991), Instrument at Work, Varian, AA-103, 1.
[162] Grandjean P et al.,(1992), *Scand J. Clin. Lab. Invest*, **52**, 321.
[163] Auzepy P et al.,(1987), *Acta Cardiologica*, **XLII**, 161.
[164] Salonen J T et al.,(1988), *Atherosclerosis*, **70**, 155.
[165] Jossa F et al.,(1991), *Atherosclerosis*, **87**, 129.
[166] Forrer R et al.,(1991), *J. Trace Elem. Electrolytes Health Dis.*, **5**, 101.
[167] Neve J. et al.,(1988), *Am. J. Clin. Nutr.*, **48**, 139.
[168] Michaelsson G et al.,(1989), *Acta Derm. Venereol. / Stockh /*, **69**, 19.
[169] Ellis N et al.,(1984), *J. Clin. Pathol.*, **37**, 200.
[170] Koke F J et al.,(1987), *Am. J. Clin. Nutr.*, **45**, 462.
[171] Ringstadt J et al.,(1988), *J. Clin. Pathol.*, **41**, 454.
[172] Garg A N et al.,(1994), *Biol. Trace Element Res.* **46**, 185.
[173] Perrone et al.,(1996), *Biol. Trace Element Res.*, **51**, 71.
[174] Contiero E and Folin M,(1994), *Biol. Trace Element Res.*, **40**, 151.
[175] Andrew C K et al.,(1996), Biol. *Trace Element Res.*, **53**, 82.
[176] 陈国全等,(1993),营养学报,**15**(3),357.
[177] 张志峰等,(1989),微量元素,**3**,18.

第十章　食物中的微量元素含量

人类的生存有赖于食物，食物中有新陈代谢、生长发育所必需的各种营养素，包括脂肪、淀粉、蛋白质、维生素和一些矿物质，在微量元素的作用被充分认识之后，微量元素也被营养学家列为一种必需营养素，并且对食物中的微量元素含量进行了广泛而全面的分析测定。人类在长期进化过程中，不断地寻找和选择食物以改善膳食，在人体的营养生理需要和膳食之间建立平衡关系。什么样的饮食结构从营养素的角度看是合理的？无疑由多种食物构成的平衡膳食是获得包括微量元素在内的各种适量基本营养素的最好方法。当人们因为某种微量元素的缺乏而产生某种病变需要适当增加它的摄入量时，掌握食物中的微量元素含量数据显得十分重要。我国在克山病、大骨节病防治过程中积累起来的大量数据充分说明了平衡膳食的重要性，食物中的微量元素数据也告诉我们“纯化了”的食物何以导致某些“文明病”，在“纯化”过程中造成了多大的微量元素和其它营养素的丢失。

本章列出了动、植物及菌藻类食物及制品中的微量元素含量，对于构组平衡膳食、调控微量元素摄入量是有参考价值的。

第一节　粮　谷　类

表 10-1-1　谷类中的 10 种矿物元素含量(元素每百克含量 = 表中含量数 × 食部百分数)[1]

食　物	地区	食部 (%)	K (mg)	Na (mg)	Ca (mg)	Mg (mg)	Fe (mg)	Mn (mg)	Zn (mg)	Cu (mg)	P (mg)	Se (μg)
大黄米(黍)	山东	100	140	1.8	39	44	4.9	0.35	2.42	0.28	139	3.33
大麦	黑龙江	100	49	7.2	66	158	6.4	1.23	4.36	0.63	381	9.80
稻米(粳)	北京	100	37	3.6	8	11	2.1	1.04	0.48	0.32	74	1.89
稻米	湖北	100	132	5.6	23	38	2.6	—	1.79	0.34	132	2.90
晚籼米	福州	100	146	0.9	6	60	2.8	1.05	1.89	0.2	141	2.26
稻米(标一)	番禺	100	85	1.3	8	17	0.3	0.85	1.00	0.20	85	6.90
麸皮	甘肃	100	862	12.2	206	382	9.9	10.8	5.98	2.03	682	7.12
高粱米	陕西	100	220	2.4	9	98	1.4	0.75	0.67	0.18	215	5.92
谷子	江西	65	225	2.8	6	—	3.6	2.90	3.49	0.30	221	2.90
黄米	陕西	100	83	1.5	7	61	—	0.27	1.64	0.21	135	21.07
苦荞麦面	甘肃	100	226	2.3	45	44	2.7	1.36	1.48	1.22	73	5.57
糜子	甘肃	100	148	9.6	99	146	5.0	1.10	2.07	0.61	205	12.0
糯米(优)	番禺	100	136	1.2	8	50	0.8	0.86	1.20	0.25	48	2.80
糯米(籼)	浙江	100	132	1.9	14	52	1.8	1.31	1.52	0.17	82	2.40
荞麦	山东	100	458	43.3	60	170	3.2	3.51	5.63	0.71	356	4.55
通心面	福建	100	209	35.0	14	58	2.6	0.67	1.55	0.16	97	5.80
小麦(龙麦)	黑龙江	100	—	1.0	—	9	4.6	3.84	2.86	0.30	428	4.50
小麦粉(富强粉)	北京	100	94	1.4	12	31	1.5	0.68	0.55	0.27	103	11.10
小麦粉(精白粉)	山东	100	130	0.9	8	28	2.1	0.62	0.85	0.31	100	2.86
小麦粉(特一粉)	山东	100	45	1.2	33	27	4.1	0.60	1.23	0.21	150	17.50
小麦粉(特二粉)	福建	100	186	0.4	12	60	2.7	0.92	1.40	0.27	97	10.43
小麦粉(标准粉)	陕西	100	153	3.1	25	75	2.3	1.40	1.59	0.24	168	56.01

续表

食　　物	地区	食部（%）	K (mg)	Na (mg)	Ca (mg)	Mg (mg)	Fe (mg)	Mn (mg)	Zn (mg)	Cu (mg)	P (mg)	Se (μg)
小米	陕西	100	171	2.5	14	108	3.0	0.87	1.75	0.40	225	17.36
燕麦片	陕西	100	299	9.0	200	211	12.7	5.52	3.75	0.62	462	66.50
薏米	福建	100	313	—	49	126	2.9	1.89	1.89	0.07	299	3.84
莜麦面	河北	100	319	2.2	27	146	13.6	3.86	2.21	0.89	35	0.50
玉米(白)	江苏	100	338	3.5	3	110	2.8	0.79	2.36	0.99	294	0.06
玉米(黄)	北京	100	225	0.8	—	95	2.2	0.55	1.17	0.22	256	9.60
玉米面(白)	北京	100	276	0.5	12	111	1.3	0.40	1.22	0.23	187	1.58
玉米面(黄)	北京	100	260	0.7	—	93	2.6	0.58	1.50	0.23	238	1.18
玉米糁	北京	100	223	2.8	88	284	1.4	0.31	1.09	0.15	148	4.08
糌粑	甘肃	100	123	8.9	71	61	13.9	0.64	9.55	6.26	176	7.50

表 10-1-2　谷类中的 9 种微量元素含量(μg/100g)[2]

食物	Co	Cr	F	I	Mo	Ni	Sn	Si	V
粳米	3.68	32.61	154.63	1 896.84	36.42	36.12	32.31	277.01	8.45
籼米	2.07	19.63	226.45	2 277.39	56.34	29.65	26.57	361.99	5.67
糯米	2.63	28.23	145.67	1 396.89	35.57	38.62	31.49	403.54	8.51
小麦粉(标准粉)	15.69	297.87	111.47	—	52.42	86.01	491.05	1 606.05	42.85
小麦粉(富强粉)	17.49	296.07	143.73	—	38.23	150.95	254.10	1 639.40	33.56
小麦粉(精白粉)	16.83	286.66	161.82	—	34.79	73.71	669.27	1 442.63	34.84
玉米	3.57	61.01	35.37	515.43	46.91	89.75	67.12	824.61	22.46

第二节　蔬菜瓜果类食物中的矿物元素含量

表 10-2-1　嫩茎、叶、苔、花类食物的 10 种矿物元素含量

(元素每百克含量 = 表中含量数 × 食部百分数)[1]

食　　物	地　区	食部（%）	K (mg)	Na (mg)	Ca (mg)	Mg (mg)	Fe (mg)	Mn (mg)	Zn (mg)	Cu (mg)	P (mg)	Se (μg)
白菜	广东	79	159	30.0	50	8	0.4	0.29	0.46	0.04	22	0.26
白菜苔	湖北武汉	87	182	3.9	35	10	4.2	—	1.02	0.12	45	6.68
菠菜	北京	89	240	157.2	87	64	1.5	0.39	0.46	0.15	54	0.49
菜花	福建	77	184	19.4	20	15	1.6	0.18	0.47	0.02	46	0.24
菜节(油菜苔)	上海	93	197	56.2	92	16	1.3	0.20	0.44	0.06	47	—
大白菜	福建	80	163	12.2	40	11	1.5	0.28	0.32	0.04	42	0.13
葱头	北京	92	204	1.8	44	19	0.4	0.06	0.28	0.06	53	2.36
大葱(鲜)	北京	80	137	3.9	46	10	0.8	0.07	0.25	0.06	34	0.70
大蒜头	陕西平兴	83	469	16.2	24	47	1.1	0.32	1.21	0.19	25	30.12
冬寒菜	重庆	56	370	13.8	82	35	2.7	3.26	1.13	0.13	37	4.20
枸杞菜	广东	49	170	29.8	36	74	2.4	0.37	0.21	0.21	32	0.35
观达菜	广东	83	222	260.0	70	20	1.0	0.50	1.35	0.04	41	0.64

续表

食　物	地　区	食部(%)	K(mg)	Na(mg)	Ca(mg)	Mg(mg)	Fe(mg)	Mn(mg)	Zn(mg)	Cu(mg)	P(mg)	Se(μg)
红菜苔	湖北武汉	52	221	1.5	26	15	2.5	—	0.90	0.12	60	8.43
红胡萝卜缨	甘肃临夏	100	493	74.6	350	33	8.1	0.36	0.67	0.12	39	0.89
黄花菜	山东青岛	100	719	126.3	367	74	5.8	0.85	8.02	0.33	146	22.11
茴香菜	陕西西安	86	135	254.4	86	38	3.9	0.40	0.24	0.09	38	2.75
荠菜	山东青岛	92	328	31.2	245	44	4.7	1.00	0.63	0.11	62	0.45
茭白	安徽合肥	95	107	6.0	2	8	0.7	0.61	0.14	0.13	55	—
芥菜	福建福州	94	129	61.0	53	16	2.0	0.49	0.42	0.04	28	0.22
芥蓝	福建福州	86	104	76.0	95	18	3.0	0.38	1.83	0.10	57	0.88
金针菜(干)	福建宁德	100	785	70.7	383	121	11.5	1.74	3.22	0.57	241	7.88
韭菜	北京	94	312	6.6	55	42	0.5	0.62	0.31	0.06	43	0.93
韭黄	浙江杭州	88	153	10.2	23	9	2.8	0.15	0.26	0.07	7	0.42
苦菜	山东青岛	100	180	8.7	66	37	9.4	1.53	0.86	0.17	41	0.50
芦笋	福建晋江	100	225	2.0	69	9	1.1	0.25	0.50	0.07	51	0.21
萝卜缨(青)	山东	100	424	91.4	110	27	1.4	0.86	0.30	0.03	27	0.46
落葵(木耳菜)	重庆	52	167	2.2	180	62	1.4	0.29	0.22	0.06	27	1.00
马兰头	浙江杭州	100	235	7.7	77	26	3.6	0.47	0.82	0.11	44	0.73
苜蓿	甘肃临夏	100	497	5.8	71	61	0.9	0.79	2.01	0.58	78	—
牛俐生菜	广东	81	100	80.0	70	29	1.2	0.15	0.43	0.08	31	1.53
瓢儿白	重庆	79	245	56.9	59	91	1.8	0.19	0.54	0.06	36	3.40
荠菜(野荠)	广东	65	262	109.4	89	9	1.1	0.19	0.42	0.05	26	1.50
芹菜	广东	65	262	109.0	89	9	1.1	0.19	0.42	0.05	26	8.50
青蒜	北京	73	186	8.7	28	21	0.9	0.16	0.22	0.05	38	0.80
蒜苗	浙江杭州	76	144	5.0	34	20	2.1	0.17	0.37	0.06	37	1.90
生菜(花叶)	黑龙江	100	246	42.1	52	18	1.8	0.13	1.35	0.04	14	1.95
汤菜	湖北武汉	86	239	28.0	131	36	5.8	—	0.12	0.13	27	—
茼蒿(艾菜)	陕西西安	97	244	17.8	113	21	1.7	0.09	0.26	0.07	35	6.59
蕹菜(空心菜)	江西南昌	68	209	87.4	75	33	1.5	0.30	0.41	0.10	25	0.20
莴苣笋	山东崂山	63	194	68.8	33	34	0.6	0.40	0.32	0.10	51	0.31
莴苣叶	陕西西安	80	244	7.5	41	39	1.5	0.24	0.37	0.11	44	1.28
乌菜(塌菜)	安徽合肥	90	165	115.5	186	24	3.0	0.39	0.54	0.20	52	—
苋菜	浙江杭州	83	259	47.5	197	124	2.8	0.18	0.66	0.08	51	0.88
香椿	山东菏泽	92	180	0.5	70	36	2.0	0.35	1.05	0.09	37	0.42
小白菜	江西南昌	65	204	89.7	123	30	2.1	0.18	0.45	0.14	48	1.57
小葱	上海	75	164	5.3	71	17	1.7	0.18	0.33	0.08	27	1.17
雪里蕻	山东崂山	94	136	17.2	274	25	4.3	0.14	0.60	0.04	24	0.76
油菜	陕西西安	94	262	85.4	139	33	1.9	0.40	0.76	0.07	57	7.95
油菜苔	安徽合肥	75	210	97.3	251	38	2.8	0.70	1.04	0.28	64	—
圆白菜	上海	91	90	25.2	40	9	0.7	0.08	0.20	0.01	19	0.04
芫荽(香菜)	上海	81	223	63.8	58	22	2.2	0.20	0.43	0.05	47	0.88
榆钱	山东菏泽	100	134	—	62	47	7.9	0.78	3.27	0.24	104	0.36

表 10-2-2 嫩茎、叶、苔、花类食物的 9 种矿物元素含量(μg/100g)[2]

食 物	钴	铬	氟	碘	钼	镍	锡	硅	钒
莴苣	3.71	53.12	20.00	14.00	10.67	116.40	42.60	466.0	17.27
青菜	2.24	29.61	27.05	24.08	16.55	61.12	100.75	788.8	14.59
卷心菜	5.05	56.47	51.90	17.77	13.86	86.34	66.11	539.2	16.30
花菜	3.07	17.70	10.44	58.68	10.21	38.09	34.54	300.8	7.51
苋菜	21.64	223.85	165.00	49.50	66.44	293.26	358.16	13 233.0	124.63
菠菜	6.67	83.21	207.90	19.67	25.92	97.66	138.58	1 980.9	32.99
芹菜	2.64	49.20	75.90	16.70	14.52	71.96	96.18	1 015.5	16.00
韭菜	2.10	42.41	36.80	36.80	15.15	66.77	84.55	528.51	17.59
葱	8.70	163.35	36.90	49.50	23.26	172.89	157.41	3 470.4	41.36
茭白	0.04	0.04	2.10	25.20	2.91	0.07	11.49	1 692.6	0.04
荠菜	3.03	77.42	37.10	7.70	23.79	106.33	106.61	2 030.7	20.45
雪里蕻	8.03	163.60	30.40	46.40	38.98	243.92	243.12	1 076.8	52.54
洋葱	0.06	22.42	30.80	22.00	8.21	0.11	76.51	944.7	2.12
小白菜	7.00	17.69	45.50	49.70	16.81	130.27	103.46	996.1	24.02
大白菜	2.56	16.52	3.20	12.00	10.46	57.94	49.25	322.9	9.08
小青菜	8.77	55.88	40.80	24.60	29.95	94.32	117.00	1 490.4	29.70

表 10-2-3 根茎类食物的 10 种矿物元素含量(元素每百克含量=表中含量数×食部百分数)[1]

食 物	地 区	食部 (%)	K (mg)	Na (mg)	Ca (mg)	Mg (mg)	Fe (mg)	Mn (mg)	Zn (mg)	Cu (mg)	P (mg)	Se (μg)
百合	甘肃兰州	82	510	6.7	11	43	1.0	0.35	0.50	0.24	61	0.20
荸荠(马蹄)	山东	69	334	31.7	1	12	5.5	0.11	1.60	0.09	12	0.69
慈菇	上海	90	690	23.7	14	36	2.9	0.57	1.09	0.22	172	1.33
甘薯(红)	上海	87	181	91.0	28	26	0.6	0.33	0.26	0.20	50	0.83
甘薯(白)	上海	81	173	92.1	18	13	0.6	0.12	0.16	0.16	40	0.31
甘薯片	北京	100	393	20.2	117	63	—	0.98	0.34	0.57	116	2.44
胡萝卜(红)	上海	98	182	87.3	37	11	1.0	0.10	0.21	0.10	25	0.41
胡萝卜(黄)	甘肃张掖	94	193	25.1	32	7	0.5	0.07	0.14	0.03	16	2.80
胡萝卜(脱水)	甘肃兰州	100	1 117	300.7	458	82	8.5	0.75	1.85	0.81	118	4.06
茭笋	广东	77	300	39.8	2	12	0.5	0.16	0.29	0.04	27	1.47
姜	北京	84	248	12.5	21	67	1.0	4.30	0.17	0.18	48	0.21
芥菜头	山东平度	88	258	66.1	90	25	1.3	0.17	0.41	0.13	36	1.20
凉薯	广东	94	78	5.0	19	9	0.2	0.10	0.32	0.03	11	0.56
萝卜	江苏	99	144	73.0	16	10	0.7	0.06	0.21	0.09	22	0.04
红心萝卜	山东	94	385	49.1	86	23	0.9	0.08	0.74	0.05	30	0.73
马铃薯	福建福州	94	334	0.9	30	34	0.3	0.25	0.53	0.09	40	0.51
魔芋粉	北京	100	290	42.0	34	71	1.2	0.65	3.14	0.14	280	36.33
藕	山东济南	91	380	66.6	8	18	3.4	0.14	1.21	0.07	46	0.31
玉蔓青	山东济南	87	108	6.7	19	31	0.4	0.13	0.20	0.03	25	0.16
山药	山东济南	77	142	36.5	6	25	0.3	0.03	0.32	0.07	28	0.21
甜菜	山东莱西	85	80	26.6	47	14	0.7	1.05	0.38	0.17	14	0.29
洋姜	甘肃张掖	100	458	11.5	23	24	7.2	0.21	0.34	0.19	27	1.31
玉兰片	北京	100	66	1.9	42	5	3.6	0.54	0.23	0.04	29	—
芋艿	上海	93	436	12.8	31	20	1.4	0.48	0.80	0.20	62	1.09
竹笋	上海	63	389	0.4	9	1	0.5	1.14	0.33	0.09	64	0.04

表 10-2-4　根茎类食物的 9 种矿物元素含量($\mu g/100g$)[2]

食物	钴	铬	氟	碘	钼	镍	锡	硅	钒
甘薯	10.64	91.55	32.50	35.00	12.04	140.85	57.33	691.2	25.07
马铃薯	2.63	13.50	43.50	100.00	19.80	26.34	18.03	1 053.9	7.73
芋艿	18.02	66.38	30.40	19.20	23.26	132.91	52.45	858.4	25.07
胡萝卜	0.05	20.94	21.00	23.00	7.96	0.10	57.78	2 314.0	4.20
白萝卜	1.49	13.93	3.81	29.37	11.38	35.39	49.22	540.8	8.65
红萝卜	2.38	11.41	7.60	41.20	11.23	31.02	55.12	975.2	7.74
青萝卜	13.90	53.06	8.00	80.00	13.90	144.70	80.78	1 270.0	22.81
毛笋	3.33	15.38	8.10	23.40	7.40	45.81	0.18	531.0	2.70
慈菇	30.30	148.40	86.13	27.20	46.49	264.92	73.31	3 427.0	42.87

表 10-2-5　瓜茄类食物的 10 种矿物元素含量(元素每百克含量＝表中含量数×食部百分数)[1]

食　物	地　区	食部 (%)	K (mg)	Na (mg)	Ca (mg)	Mg (mg)	Fe (mg)	Mn (mg)	Zn (mg)	Cu (mg)	P (mg)	Se (μg)
白瓜	广东	83	70	1.0	6	8	0.1	0.11	0.04	0.01	11	1.10
白金瓜	湖北武汉	70	182	1.6	12	10	0.4	—	0.26	0.08	13	0.37
菜瓜	浙江杭州	85	133	11.3	29	12	0.6	0.01	0.14	0.04	14	0.26
冬瓜	上海	76	114	0.8	23	10	0.1	0.02	0.12	0.03	12	0.45
方瓜	山东崂山	82	4	4.4	40	9	0.2	0.03	0.97	0.02	13	0.31
佛手瓜	山东崂山	100	76	1.0	17	10	0.1	0.03	0.08	0.02	18	1.45
哈密瓜	北京	71	190	26.7	4	19	—	0.01	0.13	0.01	19	1.10
瓠瓜(葫子)	江苏	72	6	5.6	13	6	0.4	0.02	0.16	0.19	11	0.11
黄瓜	北京	87	108	2.5	17	19	0.6	0.03	0.05	0.01	25	0.67
葫芦	湖北武汉	91	99	0.2	8	7	0.6	—	0.04	0.04	15	2.16
节瓜	广东	92	40	0.2	4	7	0.1	0.10	0.08	0.02	13	0.26
金瓜	上海	82	152	0.9	17	8	0.9	微	0.17	0.04	10	0.28
金丝瓜	黑龙江	100	90	2.0	25	13	0.3	0.11	1.77	0.13	28	0.76
茭瓜	江苏	86	305	5.5	1	10	0.1	0.32	0.26	0.34	32	—
苦瓜	江苏	78	160	22.8	11	12	9.2	0.10	0.22	0.33	22	0.13
灵蜜瓜	河北望都	71	62	5.2	12	—	0.5	0.01	—	—	1	0.20
面西胡瓜	河北满城	88	70	0.6	14	12	0.8	0.06	0.25	0.08	3	0.10
木瓜	广东	86	18	28.0	17	9	0.2	0.05	0.25	0.03	12	1.80
南瓜	浙江杭州	100	185	1.6	36	13	0.9	0.10	0.18	0.04	31	0.67
蛇瓜	山东崂山	89	763	2.2	191	47	1.2	0.16	0.42	0.04	14	0.30
丝瓜	山东	66	130	5.5	12	15	0.6	0.06	0.24	0.06	37	1.45
甜瓜	浙江杭州	76	173	15.8	18	9	0.6	0.02	0.10	0.03	17	0.25
小西胡瓜	河北保定	79	18	1.7	5	微	0.2	0.05	0.10	0.04	6	1.00
西瓜	上海	53	105	2.5	9	10	0.1	0.03	0.07	0.04	7	0.20
西葫芦	北京	59	77	2.1	29	10	0.4	0.04	0.02	0.02	15	0.12
笋瓜	安徽合肥	91	96	—	14	7	0.6	0.05	0.09	0.03	27	—
长茄子	重庆	96	66	8.3	10	14	0.2	0.10	0.11	0.04	22	0.50
灯笼椒	北京	85	116	6.0	21	9	0.5	0.07	0.10	0.07	20	0.40
番茄(西红柿)	山东青岛	97	108	6.7	12	2	0.3	0.08	0.23	0.03	18	0.07
辣椒(红尖干)	山东荷泽	88	1 085	1.8	12	131	6.0	11.70	8.21	0.61	29	—
辣椒(尖青)	北京	66	145	2.1	11	15	0.9	0.22	0.12	0.12	38	0.41
甜椒(脱水)	甘肃兰州	100	1 443	126	130	145	7.4	0.84	1.65	1.17	10	3.01

表 10-2-6　瓜茄类食物的 9 种矿物元素含量(μg/100g)[2]

食　物	钴	铬	氟	碘	钼	镍	锡	硅	钒
茄子	3.57	21.93	27.73	17.33	15.32	27.58	46.14	585.1	10.69
西红柿	0.61	0.03	3.00	18.5	4.46	16.75	11.43	358.3	2.96
青椒	1.34	13.47	19.83	119.16	5.49	28.66	32.15	638.5	6.61
黄瓜	0.89	9.44	18.00	15.33	9.44	26.46	36.22	875.5	7.15
丝瓜	0.03	22.38	16.20	36.60	5.28	0.06	15.46	181.6	3.24

表 10-2-7　鲜豆类食物的 10 种矿物元素含量(元素每百克含量＝表中含量数×食部百分数)[1]

食　物	地　区	食部 (%)	K (mg)	Na (mg)	Ca (mg)	Mg (mg)	Fe (mg)	Mn (mg)	Zn (mg)	Cu (mg)	P (mg)	Se (μg)
扁豆	北京	97	277	4.8	53	33	1.1	0.06	1.01	0.15	50	1.30
蚕豆	上海	45	441	7.4	12	47	3.6	0.49	1.72	0.46	315	2.70
刀豆	上海	92	128	0.8	44	22	0.6	0.14	0.37	0.09	39	1.05
豆角	广东	97	192	9.5	26	28	0.8	0.78	0.60	0.10	40	1.60
荷兰豆	广东	88	116	8.8	51	16	0.9	0.48	0.50	0.06	19	0.42
黄豆芽	陕西西安	100	139	12.6	52	23	0.8	0.29	0.27	0.12	53	2.00
绿豆芽	上海	100	88	25.0	9	7	0.8	0.07	0.30	0.08	26	0.15
龙豆	甘肃兰州	98	142	4.1	147	46	1.3	0.19	0.46	3.05	54	4.06
毛豆(青豆)	福建福州	50	580	6.9	40	35	—	1.70	2.52	0.43	128	1.14
四季豆(菜豆)	浙江杭州	93	139	6.6	55	21	1.1	0.20	0.30	0.08	37	0.54
豌豆	上海	42	408	0.6	14	55	0.5	0.45	1.34	0.28	166	1.07
豌豆苗	上海	98	174	26.3	59	13	1.8	0.26	0.47	0.02	41	0.66
芸豆	山东崂山	96	112	4.0	88	16	1.0	0.44	1.04	0.24	37	0.23

表 10-2-8　鲜豆类食物的 9 种矿物元素含量(μg/100g)[2]

食物	钴	铬	氟	碘	钼	镍	锡	硅	钒
四季豆	21.97	127.08	81.00	32.40	50.35	296.64	135.00	789.7	46.95
长豇豆	1.36	36.49	24.30	17.10	29.97	69.42	69.96	694.4	13.22

表 10-2-9　干豆类及其制品的 10 种矿物元素含量(元素每百克含量＝表中含量数×食部百分数)[1]

食　物	地　区	食部 (%)	K (mg)	Na (mg)	Ca (mg)	Mg (mg)	Fe (mg)	Mn (mg)	Zn (mg)	Cu (mg)	P (mg)	Se (μg)
扁豆	甘肃张掖	100	439	2.3	137	92	19.2	1.19	1.90	1.27	218	32.00
蚕豆(去皮)	北京	100	855	2.0	—	120	4.4	1.35	2.84	1.09	200	1.12
蚕豆(带皮)	甘肃张掖	100	772	4.2	91	44	1.2	1.02	3.53	1.09	145	6.90
臭干	江苏	100	184	33.8	688	42	3.3	0.85	1.04	0.45	163	0.07
豆粕	山东济宁	100	1 391	76.0	154	158	14.9	2.49	0.50	1.10	28	1.50
豆腐	广东广州	100	132	15.0	286	27	2.4	0.66	1.05	0.20	132	0.96
豆腐干	北京	100	136	232.7	173	109	3.9	1.05	1.80	0.22	109	8.90
豆腐卷	黑龙江	100	64	97.8	137	152	7.9	1.66	1.78	0.30	302	1.18
豆腐脑	河北清苑	100	107	2.8	18	28	0.9	0.25	0.49	0.26	5	微
豆腐皮	浙江杭州	100	467	13.1	145	220	50.0	4.63	5.98	2.28	193	—

续表

食　　物	地　区	食部(%)	K (mg)	Na (mg)	Ca (mg)	Mg (mg)	Fe (mg)	Mn (mg)	Zn (mg)	Cu (mg)	P (mg)	Se (μg)
豆腐丝(油)	北京	100	208	769.4	152	93	5.0	1.37	2.98	0.27	423	6.10
豆浆	北京	100	4.3	1.2	19	3	0.4	0.08	0.16	0.08	32	0.10
豆浆粉	浙江	100	771	14.5	101	122	3.7	1.24	1.77	0.69	253	3.30
豆奶	上海	100	58	3.6	9	1	0.5	0.16	0.19	0.07	34	0.30
腐乳(白)	北京	100	84	2 460	61	75	3.8	0.69	0.69	0.16	74	1.51
腐乳(红)	北京	100	48	2 773	68	75	1.8	0.62	0.54	0.10	153	6.78
腐竹	福建闽侯	100	719	34.8	94	125	24	1.81	5.80	1.68	223	12.50
油豆腐	北京	100	176	15.2	146	88	2.3	1.27	2.00	0.33	172	0.70
黑豆	陕西榆林	100	1 469	1.6	191	238	8.9	3.26	3.86	1.13	380	15.66
花豆(红)	甘肃临夏	100	358	12.5	38	17	0.3	1.22	1.27	0.94	48	19.05
花豆(紫)	甘肃临夏	97	641	19.6	221	120	5.9	1.08	3.40	0.92	169	74.06
黄豆	北京	100	1 620	0.5	169	233	8.3	2.40	3.04	1.12	400	2.39
豇豆(紫)	北京	100	370	3.5	96	46	1.8	0.72	0.61	0.45	320	1.52
绿豆	上海	100	659	7.7	47	113	7.6	1.09	2.90	1.01	330	2.33
卤干	江苏	100	134	40.9	731	43	3.9	0.84	3.61	0.57	162	—
眉豆(饭豇豆)	广东高要	100	525	86.5	60	171	5.5	2.14	4.70	0.86	310	2.89
脑豆	甘肃张掖	100	686	12.0	327	171	7.7	2.05	2.45	1.14	354	7.34
膨化豆粕	北京	100	950	3.3	144	60	9.8	1.78	3.17	1.23	161	2.78
千张(百叶)	浙江杭州	100	130	41.7	228	96	22.6	2.28	3.56	0.85	250	10.50
青豆	山东青岛	100	813	1.5	250	106	6.9	2.28	3.97	1.24	290	3.09
素火腿	山东青岛	100	24	675.9	8	25	7.3	1.57	1.96	0.16	115	3.18
素鸡	山东青岛	100	21	334.4	151	21	5.3	1.17	2.10	0.12	151	3.19
豌豆	北京	100	791	1.6	83	114	6.1	1.14	1.36	0.59	230	1.41
小豆(赤)	浙江杭州	100	1 103	3.9	40	144	6.0	1.04	1.93	0.84	216	4.50
芸豆(红)	甘肃张掖	100	1 191	6.4	302	150	5.2	1.43	2.09	0.90	318	13.11

表 10-2-10　干豆类食物的 9 种矿物元素含量(μg/100g)[2]

食物	钴	铬	氟	碘	钼	镍	锡	硅	钒
黄豆	44.79	333.32	54.15	—	766.09	707.51	558.15	25 783.6	119.36
花生米	84.53	453.21	52.42	—	159.95	1 447.2	434.82	8 395.3	137.45
赤豆	197.74	865.34	120.69	2 394	420.28	2 669.2	523.40	6 712.7	300.45
绿豆	265.06	1 073.39	43.02	6 210	545.11	3 193.5	613.94	6 363.5	396.88
蚕豆	22.06	95.63	11.20	2 324	270.85	314.71	141.10	1 720.5	44.35

表 10-2-11　药用食物中 10 种矿物元素含量(元素每百克含量＝表中含量数×食部百分数)[1]

食　　物	地　区	食部(%)	K (mg)	Na (mg)	Ca (mg)	Mg (mg)	Fe (mg)	Mn (mg)	Zn (mg)	Cu (mg)	P (mg)	Se (μg)
白芷	浙江	100	175	29.8	3	19	8.3	0.38	0.32	0.41	223	5.20
薄荷	河北安国	100	135	17.5	—	—	4.3	5.15	1.64	2.08	22	—
陈皮	浙江	100	222	21.0	—	113	9.3	1.20	1.50	1.20	85	5.60

续表

食物	地区	食部(%)	K(mg)	Na(mg)	Ca(mg)	Mg(mg)	Fe(mg)	Mn(mg)	Zn(mg)	Cu(mg)	P(mg)	Se(μg)
丁香	河北安国	100	47	122.1	137	—	0.2	—	1.01	0.76	10	12.60
茯苓	浙江	100	65	1.3	1	8	18.6	2.21	0.49	0.21	32	3.70
甘草	浙江	100	46	192.6	1 177	463	22.7	1.14	8.21	1.53	50	6.40
高良姜	河北安国	100	87	7.5	75	—	0.5	36.00	4.99	0.62	8	12.60
枸杞子	北京	100	673	105.2	36	41	6.5	0.79	1.50	0.56	224	1.67
红花	河北	100	745	17.6	558	178	51.5	2.97	7.91	1.34	183	9.31
藿香	浙江	100	79	6.2	78	—	2.9	0.86	1.49	0.04	50	—
菊花	河北安国	100	184	37.7	345	283	218.7	6.08	4.19	1.57	125	16.90
莱菔子	河北安国	100	8	4.3	48	—	6.3	2.08	2.33	0.97	8	5.10
罗汉果	广东	100	134	10.6	40	12	2.6	1.55	0.94	0.41	180	2.25
木框	浙江	58	280	4.9	11	212	3.8	0.96	3.66	2.33	180	4.20
肉豆蔻	河北	100	61	25.6	42	—	1.3	1.09	1.53	1.14	26	0.46
肉桂	河北安国	100	167	0.6	88	—	0.4	10.81	0.23	0.63	1	0.80
砂仁	河北安国	100	46	10.9	91	—	0.6	7.60	3.99	1.43	20	7.50
乌梅	河北	34	23	9.2	33	—	0.5	0.35	0.77	0.58	16	0.64
杏仁(苦)	内蒙古	100	—	9.5	122	178	3.0	0.93	4.97	0.78	—	—
郁李仁	河北安国	100	53	5.2	111	—	0.5	1.27	2.96	0.47	32	1.28
枣仁	河北曲阳	100	31	11.8	81	—	0.8	2.34	4.64	1.28	52	1.14
紫苏	河北安国	100	65	362.8	78	—	2.6	1.87	2.84	1.84	68	0.82

表 10-2-12　咸菜中的 10 种矿物元素含量(元素每百克含量＝表中含量数×食部百分数)[1]

食物	地区	食部(%)	K(mg)	Na(mg)	Ca(mg)	Mg(mg)	Fe(mg)	Mn(mg)	Zn(mg)	Cu(mg)	P(mg)	Se(μg)
八宝菜(酱)	北京	100	109	2 843	110	38	4.8	0.50	0.53	0.18	77	2.20
菜干(芥菜)	福建永定	100	883	3 333	—	263	—	9.33	1.70	0.40	100	2.20
大头菜	陕西西安	100	210	4 495	128	289	6.9	0.67	0.88	0.12	32	7.96
地姜	北京	100	340	5 443	244	60	6.8	0.77	0.55	0.14	69	2.10
冬菜	北京	100	632	7 229	185	—	11.9	0.88	0.95	0.12	142	1.80
狗芽菜	安徽合肥	100	341	2 777	125	29	4.4	0.28	0.41	0.09	15	—
合锦菜	北京	100	129	3 077	102	40	2.6	0.48	0.74	0.10	85	2.40
黄瓜(甜辣)	北京	100	157	—	96	27	4.1	0.42	0.47	0.09	53	0.80
姜(糟)	福建福州	100	387	9 686	39	12.5	4.4	3.11	0.50	0.18	2	1.54
酱包瓜	山东济南	100	136	2 523	15	55	4.2	0.84	0.40	0.09	60	2.82
芥菜(酸)	广东	100	126	1 164	51	25	1.4	0.33	0.56	0.09	22	2.48
芥菜头(腌)	北京	100	276	6 418	90	17	2.9	0.41	0.46	0.09	43	1.20
金钱萝卜	湖北武汉	100	365	3 232	158	29	9.4	—	0.78	0.30	33	—
韭菜花(腌)	北京	100	89	5 031	84	18	6.5	0.34	0.11	0.07	30	—
蕨菜(腌)	甘肃和政	100	13	991	115	9	4.5	0.12	1.62	5.63	33	8.74
龙须菜(腌)	山东	100	1 237	1 103	8	192	6.4	0.41	0.97	0.04	70	1.74
萝卜干	江苏	100	213	3 730	69	44	3.9	0.33	1.15	0.25	45	—
萝卜条(辣)	湖北武汉	100	230	2 455	139	18	10.2	—	—	0.27	22	4.29

续表

食　　物	地　区	食部(%)	K(mg)	Na(mg)	Ca(mg)	Mg(mg)	Fe(mg)	Mn(mg)	Zn(mg)	Cu(mg)	P(mg)	Se(μg)
蘑菇(酱)	山东济宁	100	250	400	30	52	1.8	0.97	0.54	0.25	18	0.48
苤蓝丝(酱)	北京	100	147	4 981	38	52	2.7	0.63	1.04	0.03	120	2.40
蒜头(糖)	安徽合肥	73	231	646	19	9	1.2	0.20	0.61	0.08	37	—
蒜头(酱)	安徽合肥	73	450	3 503	6	24	3.6	0.36	0.75	0.07	73	—
甜酸皎头	湖北武汉	100	55	809	68	7	4.2	—	—	0.33	6	1.01
莴笋(酱)	福建福州	100	257	4 676	39	67	4.6	0.38	—	0.66	31	0.93
雪里蕻(腌)	北京	100	223	4 339	294	40	4.90	0.46	0.82	0.13	44	0.80
榨菜	北京	100	490	6 155	250	44	3.10	0.32	0.55	0.12	56	1.80

表 10-2-13　鲜干果类食物的 10 种矿物元素含量(元素每百克含量＝表中含量数×食部百分数)[1]

食　　物	地　区	食部(%)	K(mg)	Na(mg)	Ca(mg)	Mg(mg)	Fe(mg)	Mn(mg)	Zn(mg)	Cu(mg)	P(mg)	Se(μg)
芭蕉	广东	68	330	1.30	6	29	0.3	0.78	0.16	0.10	18	0.81
菠萝	广东	64	126	1.2	20	6	0.2	1.13	0.08	0.04	6	0.28
菠萝蜜肉	广东	43	330	11.4	9	24	0.5	0.18	0.12	0.12	18	4.17
草莓	北京	98	95	6.4	15	8	2.2	0.34	0.11	0.03	28	0.48
橙	广东	80	156	1.2	20	13	0.2	0.06	0.14	0.04	20	1.92
吊蛋	甘肃临夏	95	136	0.6	11	8	0.2	0.12	0.30	0.9	9	1.66
番石榴	福建福州	97	325	0.4	16	10	0.2	0.07	0.18	0.10	27	2.30
柑	北京	74	169	2.1	35	13	0.2	0.16	0.08	0.04	22	0.30
橄榄	福建闽侯	80	23	微	49	10	0.2	0.48	0.25	微	18	0.35
甘蔗汁	福建同安	100	95	3.0	14	4	0.4	0.80	1.00	0.14	14	0.13
桂圆(鲜)	福建莆田	53	186	1.3	5	7	0.3	0.09	0.60	0.10	28	0.59
桂圆(干)	福建莆田	37	1 348	3.3	38	81	0.7	0.30	0.55	1.28	206	1.24
桂圆肉	广东	100	129	7.3	39	55	3.9	0.43	0.65	0.65	120	3.28
果丹皮	北京	100	386	131	58	54	4.6	0.29	0.50	0.64	21	0.40
海棠果	黑龙江	95	212	1.2	25	11	1.1	0.06	0.34	0.12	16	0.42
黑枣(无核)	北京	98	478	6.3	108	32	1.2	0.59	0.44	0.21	63	0.53
红果	北京	81	245	9.8	54	20	1.4	0.42	0.21	0.21	30	0.52
黄皮果	广东	59	226	6.5	微	16	0.4	0.60	0.32	0.04	微	0.64
金桔	山东济南	95	171	28.8	63	27	0.8	0.33	0.17	0.06	7	0.94
红桔	北京	78	105	1.7	42	4	0.5	—	0.17	0.04	25	0.10
桔(旱桔)	浙江黄岩	82	131	0.9	21	15	0.9	0.17	0.21	0.12	22	0.22
梨	北京	87	78	3.4	11	5	0.4	0.06	0.04	0.06	7	0.20
李	浙江杭州	90	122	6.1	13	11	1.2	0.19	0.15	0.04	10	0.38
荔枝(鲜)	广东	74	151	2.8	2	14	0.3	0.11	0.24	0.15	22	1.80
芒果	广东	60	138	2.8	微	14	0.2	0.20	0.09	0.06	11	1.44
面蛋	甘肃和政	60	237	3.8	206	33	4.3	0.22	1.07	4.71	56	2.87
柠檬	北京	66	209	1.1	101	37	0.8	0.05	0.65	0.14	22	0.50
枇杷	浙江杭州	61	132	2.8	22	12	1.0	0.28	0.21	0.04	9	0.72
苹果	河北满城	80	197	0.8	2	4	0.2	微	0.02	0.05	1	0.01

续表

食　　物	地　区	食部(%)	K (mg)	Na (mg)	Ca (mg)	Mg (mg)	Fe (mg)	Mn (mg)	Zn (mg)	Cu (mg)	P (mg)	Se (μg)
葡萄	上海	81	116	1.6	2	4	0.5	0.04	0.18	0.09	15	0.22
葡萄干	甘肃敦煌	100	995	19.1	52	45	9.1	0.39	0.18	0.48	90	2.74
人参果	广东	88	100	7.1	13	11	0.2	0.13	0.09	0.04	7	1.86
桑椹	河北高阳	100	32	1.9	30	—	0.3	0.29	0.25	0.06	33	6.50
柿	江西于都	99	141	2.0	10	70	0.2	0.98	0.15	0.10	25	0.15
柿饼	北京	97	339	6.4	54	21	2.7	0.31	0.23	0.14	55	0.83
酸刺	甘肃山丹	16	259	8.3	105	24	11.7	0.47	1.10	8.51	39	4.49
桃	山东青岛	88	99	6.7	19	20	0.6	0.09	0.37	0.06	15	0.03
桃(早久保)	北京	89	144	1.8	12	10	0.2	0.10	0.13	0.06	18	0.10
无花果	山东青岛	100	212	5.5	67	17	0.1	0.17	1.42	0.01	18	0.67
杏	山东青岛	88	177	2.5	8	12	0.7	0.07	0.21	0.05	13	0.23
杏干	甘肃敦煌	25	783	40.4	147	55	0.3	0.24	3.80	7.67	89	3.33
杨梅	福建福州	92	130	0.7	19	11	0.3	1.01	0.01	0.01	6	0.19
椰子	广东	33	475	55.6	2	65	1.8	0.06	0.92	0.19	90	6.21
樱桃	浙江杭州	80	156	10.0	16	12	0.3	0.12	0.12	0.06	21	0.28
柚(文旦)	福建华安	69	119	3	4	4	0.3	0.08	0.40	0.18	24	0.70
余甘子	福建莆田	80	15	微	6	8	0.2	0.95	0.10	微	9	1.13
石榴	安徽怀远	57	218	0.8	16	16	0.2	0.18	0.19	0.17	76	—
香蕉	广东	59	325	1.3	8	38	0.3	0.30	0.18	0.15	23	1.31
枣(鲜)	山东邹县	87	401	0.8	33	23	2.6	0.15	1.22	0.13	28	1.38
枣(干)	陕西榆林	89	176	5.0	23	21	0.6	0.11	0.17	0.07	60	0.57
中华猕猴桃	安徽金寨	81	160	1.0	54	12	0.8	0.15	0.60	0.12	17	0.28

表 10-2-14　坚果类食物的 10 种矿物元素含量(元素每百克含量＝表中含量数×食部百分数)[1]

食　　物	地　区	食部(%)	K (mg)	Na (mg)	Ca (mg)	Mg (mg)	Fe (mg)	Mn (mg)	Zn (mg)	Cu (mg)	P (mg)	Se (μg)
白果(干)	广东	100	22	6.5	5	8	7.7	0.80	1.40	0.30	64	2.80
核桃(干)	北京	37	241	8.2	105	130	2.6	1.66	2.22	0.70	342	1.80
花生(生)	北京	53	390	3.7	8	110	3.4	0.65	1.19	0.68	250	4.50
花生(炒)	北京	68	521	—	53	137	1.0	1.41	2.42	0.77	302	4.80
花生仁(生)	北京	100	249	3.7	77	83	2.9	0.69	1.10	0.54	384	4.10
花生仁(炒)	北京	100	674	445.1	284	176	6.9	1.90	2.82	0.89	315	7.10
葵花子(炒)	山东青岛	51	634	4.8	107	187	4.9	1.95	6.06	2.53	711	21.80
葵花子仁	上海	100	547	50.0	1	287	2.9	1.07	0.50	0.56	604	5.78
莲子(干)	江西广昌	100	1 448	4.3	87	231	0.1	9.00	3.22	1.87	72	2.37
栗子(板栗)	陕西长安	80	443	3.9	29	55	1.9	1.38	0.82	0.49	93	1.10
南瓜子(炒)	山东青岛	65	796	22.1	153	179	5.0	4.17	8.81	1.52	593	31.60
南瓜子仁	上海	100	102	20.6	16	2	1.5	0.64	2.57	1.11	1 159	2.78
芡实米	山东枣庄	100	87	404.4	240	21	0.1	1.76	1.74	0.52	72	8.29
山核桃干	山东青岛	33	307	250.7	103	76	3.1	12.50	5.33	1.34	409	67.0

续表

食物	地　区	食部(%)	K (mg)	Na (mg)	Ca (mg)	Mg (mg)	Fe (mg)	Mn (mg)	Zn (mg)	Cu (mg)	P (mg)	Se (μg)
松子(生)	黑龙江	32	184	—	3	567	5.9	10.35	9.02	2.68	620	0.63
松子仁	北京	100	502	10.1	78	116	4.3	6.01	4.61	0.95	569	0.74
话梅瓜子	山东青岛	38	516	133.7	392	18	4.4	1.45	5.88	1.91	868	6.20
西瓜子仁	上海	100	186	9.4	—	1	4.7	1.21	0.39	0.04	818	11.00
杏仁	河北曲阳	100	43	7.1	92	—	1.3	0.49	3.21	0.95	49	4.24
榛子(干)	黑龙江	27	1 244	4.7	104	420	6.4	14.94	5.83	3.03	422	0.78
榛子(炒)	北京	21	686	153.0	815	502	5.1	18.47	3.75	2.00	423	2.40

表 10-2-15　鲜干果类食物中的 9 种矿物元素含量(μg/100g)[2]

食物	钴	铬	氟	碘	钼	镍	锡	硅	钒
柑橘	0.15	1.67	21.03	516.25	1.28	2.62	3.32	40.0	1.39
苹果	0.08	3.29	1.13	4.45	0.07	0.14	0.28	23.7	0.07
梨	0.07	4.24	0.84	5.21	0.13	0.14	0.28	310.7	0.07
干枣	48.54	429.12	52.00	—	41.08	585.84	204.32	5 936.8	63.34
黑枣	227.61	834.24	140.88	—	140.61	2 848.65	322.77	6 049.2	316.21
红枣	195.76	745.43	213.84	—	111.47	2 594.59	271.85	5 728.3	278.11
核桃	31.49	234.06	78.57	—	79.28	192.16	382.08	837.3	47.27
松子	0.48	138.82	62.40	—	84.71	0.96	295.97	1 746.5	21.44
连子	121.02	470.76	108.75	4 602.30	124.34	1 393.30	411.83	3 407.6	178.21
芝麻	102.10	688.16	81.80	—	276.11	1 465.41	1 363.35	27 205.3	303.08

第三节　动物性食物中的矿物元素含量

一、畜肉类及制品

表 10-3-1　畜肉类及其制品的 10 种矿物元素含量(元素每百克含量＝表中含量数×食部百分数)[1]

食　物	地　区	食部(%)	K (mg)	Na (mg)	Ca (mg)	Mg (mg)	Fe (mg)	Mn (mg)	Zn (mg)	Cu (mg)	P (mg)	Se (μg)
茶肠	黑龙江	100	178	723.2	2	15	2.1	0.11	2.85	0.17	150	3.28
火腿肠	甘肃兰州	100	217	834.2	12	15	4.3	0.10	4.94	0.13	148	9.23
腊肠	广东	100	100	1 420	24	13	3.2	0.16	2.48	0.07	69	8.77
蒜肠	北京	100	92	561	13	9	1.9	0.18	1.80	0.04	74	3.50
叉烧肉	上海	100	346	818.8	6	19	2.4	0.11	2.59	0.16	188	10.85
狗肉	广东	60	117	58.5	43	11	3.5	0.04	3.30	0.12	68	15.9
火腿	浙江金华	100	389	233.4	9	23	2.1	0.05	2.26	0.10	125	13.00
酱驴肉	北京	100	185	228.6	8	9	4.2	0.01	4.63	0.19	197	3.40
酱牛肉	北京	100	193	874.5	23	24	3.0	0.25	4.56	0.14	177	5.79
酱羊肉	北京	100	134	937.8	43	38	4.1	0.23	3.79	0.09	169	3.20
腊肉(生)	甘肃陇西	100	416	763.9	22	35	7.5	0.05	3.49	0.08	249	23.52
驴鞭(生)	甘肃陇西	100	152	698.1	51	184	6.8	0.16	5.28	0.11	48	15.09

续表

食物	地区	食部(%)	K(mg)	Na(mg)	Ca(mg)	Mg(mg)	Fe(mg)	Mn(mg)	Zn(mg)	Cu(mg)	P(mg)	Se(μg)
骆驼蹄	甘肃	100	48	210.3	36	8	4.0	0.09	4.81	1.08	53	20.16
骆驼掌	甘肃	100	69	170.6	152	59	0.3	0.59	2.81	2.61	23	—
驴肉(瘦)	北京	100	325	46.7	2	7	4.3	—	4.26	0.23	178	6.10
马肉	甘肃夏河	100	526	115.8	5	41	5.1	0.03	12.26	0.15	367	3.73
马心	甘肃甘南	100	176	66.2	25	27	11.9	0.03	4.93	14.74	240	15.03
牛大肠	河南郑州	100	55	28.0	12	—	2.0	—	1.05	0.03	102	10.94
牛肚	浙江	100	115	77.7	94	12	1.2	0.19	1.96	0.04	75	15.00
牛肺	甘肃张掖	100	312	178.0	9	12	16.7	0.16	4.11	0.47	368	26.20
牛肝	北京	100	133	40.3	1	22	7.6	0.37	3.85	1.67	130	4.40
牛脑	甘肃张掖	100	300	185.6	583	20	4.7	0.08	4.69	0.28	435	20.34
牛肉	陕西西安	100	283	41.4	14	36	1.8	0.01	2.08	0.06	211	36.77
牛肉干	内蒙古	100	510	412.4	43	107	15.6	0.19	7.26	0.29	464	9.80
牛肉松	北京	100	128	1 946	76	52	4.6	0.83	0.55	0.05	74	2.66
牛舌	河南郑州	100	228	57.2	8	—	3.0	—	3.07	0.09	177	11.64
牛肾	北京	81	181	216.9	6	13	8.4	0.06	2.27	0.17	166	35.20
牛蹄筋	北京	100	23	153.6	5	10	3.2	—	0.81	—	150	1.70
牛心	河南郑州	100	246	47.9	5	—	5.0	—	2.05	0.27	209	16.31
兔肉	北京	100	340	82.5	35	9	2.6	0.01	1.56	0.08	215	10.70
羊大肠	甘肃临夏	100	117	79	25	17	1.9	0.09	2.50	1.46	34	14.10
羊肚	北京	100	167	90.2	18	17	1.1	0.08	2.58	0.10	109	11.60
羊肺	甘肃张掖	100	168	143.9	12	8	10.3	0.08	2.04	0.25	230	15.66
羊肝	甘肃张掖	100	210	106.8	8	19	21.8	0.42	4.10	2.85	351	21.11
羊肉	北京	100	109	92.1	14	14	1.7	0.07	2.12	0.11	145	6.54
羊肉干	内蒙古	100	520	184	77	101	10.1	0.29	6.19	0.23	546	10.40
羊肾	甘肃张掖	100	255	195.2	9	17	5.2	0.13	3.58	0.47	2.39	5.94
羊心	甘肃张掖	100	125	98.0	6	12	4.7	0.04	2.99	0.25	124	25.69
猪肠	北京	100	56	403.4	63	7	1.0	0.01	0.71	0.05	92	5.70
猪肚	北京	89	159	86.8	18	12	3.3	0.08	1.31	0.08	154	12.30
猪耳	山东胶南	100	58	68.2	6	3	1.3	0.01	1.35	微	28	4.02
猪肺	山东胶南	100	225	116.6	1	7	5.9	0.01	1.00	0.08	180	7.69
猪心	北京	99	209	102.9	39	17	5.1	—	0.86	0.33	203	12.80
猪肝	北京	98	211	71.0	12	21	32.9	0.32	3.48	0.38	365	22.90
猪脑	北京	100	275	154.5	46	11	1.5	0.03	0.91	0.37	350	12.30
猪肉(肥)	江西南昌	100	11	13.3	2	1	0.6	0.02	0.09	0.02	16	2.70
猪肉(肥、瘦)	陕西西安	100	83	30.7	5	12	1.6	0.01	1.27	0.05	136	28.65
猪肉(瘦)	江西南昌	100	399	49.5	7	37	2.3	0.03	2.10	0.13	174	6.52
猪肉松	上海	100	264	1 420	3	3	7.7	0.33	2.89	0.64	151	13.37
猪舌	山东	100	218	67.8	21	6	2.4	0.03	27.4	0.18	182	6.69
猪蹄	上海	60	29	84.8	33	4	0.7	0.01	0.78	0.10	28	5.85
猪蹄筋	山东胶南	100	22	27.3	3	2	2.2	—	1.92	0.01	24	2.78
猪小肠	福建福州	100	181	96.5	8	20	3.9	0.11	1.88	0.23	97	14.44
猪血	山东	100	66	17.7	73	9	12.8	0.03	—	0.07	156	4.39
猪肘棒	北京	67	148	80	19	5	1.5	—	1.54	0.13	122	7.30
猪肾	山东	100	226	146.0	13	12	5.6	0.16	1.74	0.56	35	13.05
猪脾	山东胶南	100	234	26	1	14	11.3	0.02	1.44	0.06	111	16.5

表 10-3-2　畜肉类食物的 7 种矿物元素含量(μg/100g)[2]

食物	钴	铬	钼	镍	锡	硅	钒
猪肉	69.63	370.04	57.15	391.11	220.82	1 708.0	96.8
猪心	12.86	180.07	22.25	71.20	109.92	410.6	20.12
猪肝	25.71	231.47	138.87	133.65	191.48	668.5	37.6
猪肾	13.21	172.98	71.69	59.54	134.49	660.4	18.8
猪肺	15.36	150.06	70.65	91.30	114.82	587.6	22.9
猪脾	8.55	120.88	18.74	0.20	122.74	504.2	16.4
牛肉	34.81	191.93	32.71	382.88	127.27	870.3	53.2
羊肉	23.01	185.61	27.42	228.36	101.70	1 060.5	42.5

表 10-3-3　上海地区畜肉类及其制品中硒含量(μg/100g)[4]

食物名称	硒含量	食物名称	硒含量	食物名称	硒含量
猪夹心肉	9.40	猪腰	204.05	叉烧	10.90
猪腿肉	12.30	猪舌	12.70	酱汁肉	16.37
猪肋排	11.05	猪肚	27.80	熟羊肉	8.12
猪大排	10.30	猪大肠	3.55	红肠	4.34
猪蹄筋	10.95	猪血	13.00	火腿肠	10.37
猪蹄	5.85	生羊肉	13.58	营养肉松	16.32
猪肝	32.70	生兔肉	3.23	太仓肉松	15.78
猪心	18.00	方腿	7.15	福建肉松	13.37
猪肺	9.65	圆腿	8.38		

二、禽类及制品

表 10-3-4　禽肉类及制品的 10 种矿物元素含量[1]

食　物	地　区	食部(%)	K(mg)	Na(mg)	Ca(mg)	Mg(mg)	Fe(mg)	Mn(mg)	Zn(mg)	Cu(mg)	P(mg)	Se(μg)
鹌鹑肉	山东莱芜	100	294	38.4	0.6	27	2.7	微	0.58	0.13	216	14.80
扒鸡	北京	66	149	1 000.7	31	24	2.9	0.01	3.23	0.05	157	8.10
鹅	福建福州	55	313	62.5	5	23	3.3	0.06	1.19	0.66	141	18.26
鹅肝	安徽合肥	100	336	70.2	2	11	7.8	0.32	3.56	7.78	216	—
鹅	安徽	100	410	58.2	2	9	4.7	0.05	4.04	0.14	112	—
鸽	福建福州	48	468	49.8	40	38	5.8	0.06	0.89	0.33	209	17.32
火鸡肉	山东平度	100	227	93.7	39	31	1.1	0.03	0.52	—	116	9.90
鸡	陕西西安	81	209	46.0	12	31	1.5	0.03	1.26	0.14	216	108.29
乌骨鸡	江西泰和	48	323	64.0	17	51	2.3	0.05	1.60	0.26	210	7.73
鸡肝	安徽合肥	100	268	98.9	3	17	13.1	0.24	3.06	0.38	197	—
鸡心	北京	100	220	108.4	54	11	4.7	0.04	1.94	0.27	176	4.10
鸡脯肉	上海	100	338	28.8	3	27	0.4	0.01	0.49	0.04	230	8.80
鸡血	安徽合肥	100	143	177.1	6	5	28.3	0.03	0.58	0.04	81	—
鸡爪	上海	60	108	169.0	36	7	1.4	0.03	0.90	0.05	76	9.95
鸡肫	山东	100	242	15.0	12	19	3.2	0.07	3.55	0.10	168	7.77

续表

食　　物	地　区	食部(%)	K (mg)	Na (mg)	Ca (mg)	Mg (mg)	Fe (mg)	Mn (mg)	Zn (mg)	Cu (mg)	P (mg)	Se (μg)
烤鸡	北京	67	172	540.4	28	10	1.6	0.03	1.72	0.14	160	1.60
烤鸭	北京	82	319	99.1	10	16	1.8	—	0.23	0.17	179	10.88
烧鹅	广东	73	22	240	91	7	3.8	0.06	2.00	0.26	202	7.68
鸭	福建福州	52	326	66.5	6	28	2.5	0.06	2.01	0.17	172	19.50
鸭肠	北京	53	136	32	31	13	2.3	微	1.19	0.18	166	24.9
鸭翅	北京	67	100	53.6	20	5	2.1	—	0.74	—	84	10
鸭肝	北京	100	264	74.4	18	17	11.6	0.29	2.39	0.43	330	62.80
鸭皮	北京	100	38	26.2	6	微	3.1	微	0.64	—	42	4.7
鸭肉	山东	100	126	60.2	6	24	4.1	0.01	1.17	0.27	86	12.62
鸭舌	北京	61	44	81.5	13	6	2.2	微	0.65	微	94	12.5
鸭肫	北京	100	242	60.2	25	15	4.1	微	1.74	0.22	145	16.20
鸭心	北京	100	233	86.2	20	18	5.0	微量	1.38	0.37	188	15.3
鸭血	安徽	100	166	173.6	5	8	30.5	0.04	0.50	0.06	87	—
鸭掌	北京	59	28	61.1	24	3	1.3	—	0.54	—	91	5.42
炸鸡	北京	70	232	755	109	28	2.2	0.12	1.66	0.11	530	11.20

表 10-3-5　蛋类及其制品的 10 种矿物元素含量(元素每百克含量 = 表中含量数 × 食部百分数)[1]

食物	地　区	食部(%)	K (mg)	Na (mg)	Ca (mg)	Mg (mg)	Fe (mg)	Mn (mg)	Zn (mg)	Cu (mg)	P (mg)	Se (μg)
鹌鹑蛋	北京	92	153	105.9	67	11	2.7	0.05	2.32	0.10	241	17.99
鹅蛋	山东青岛	90	31	109.2	22	10	4.2	0.05	1.41	0.11	109	35.31
鹅蛋白	河北雄县	100	36	77.3	4	9	2.8	—	0.10	0.05	11	8.00
鹅蛋黄	河北雄县	100	—	24.4	13	10	2.8	微	1.59	0.25	51	26.00
鸡蛋	浙江杭州	90	134	117.0	57	14	2.6	0.03	1.30	0.06	202	5.10
鸡蛋白	江西南昌	100	122	142.5	10	7	微	微	0.02	0.02	14	15.49
鸡蛋粉	北京	100	357	393	954	46	10.5	0.22	5.95	0.28	780	39.10
鸡蛋黄	江西南昌	100	105	57.2	107	16	0.5	0.04	3.10	0.70	216	22.62
皮蛋	北京	88	137	661.0	64	11	2.7	—	1.13	0.06	179	44.10
鸭蛋	北京	86	124	89.3	77	8	3.2	0.04	1.70	0.11	247	14.85
鸭蛋白	河北安新	100	84	71	18	21	0.1	—	—	0.08	—	4.00
鸭蛋黄	河北安新	100	86	30	123	22	4.9	0.10	3.09	0.16	55	25.00

表 10-3-6　禽肉、蛋类食物的 9 种矿物元素含量(μg/100g)[2]

食物	钴	铬	氟	碘	钼	镍	锡	硅	钒
鸡肉	40.11	267.34	—	—	35.19	442.49	111.74	800.5	60.52
鸭肉	28.86	167.04	—	—	23.55	330.35	90.58	494.5	43.92
鹅肉	44.11	208.40	—	—	34.29	485.99	113.85	470.6	63.96
鸡蛋	5.98	28.88	11.54	3 804.0	10.14	89.20	21.29	132.8	9.09
鸭蛋	5.92	30.27	10.74	3 666.3	12.42	107.65	22.33	143.0	9.60

三、水　产　类

表 10-3-7　水产类中的 10 种矿物元素含量[1]

食　物	地　区	食部 (%)	K (mg)	Na (mg)	Ca (mg)	Mg (mg)	Fe (mg)	Mn (mg)	Zn (mg)	Cu (mg)	P (mg)	Se (μg)
白姑鱼	山东烟台	67	382	152.7	23	28	0.3	0.02	0.84	0.04	171	21.00
鲅鱼	福建平潭	77	369	65.0	63	41	1.7	0.03	1.10	0.10	221	31.64
八爪鱼	山东青岛	78	447	65.4	21	50	0.6	—	0.68	0.24	63	27.30
鳊鱼	浙江杭州	58	238	23.7	94	23	0.9	0.06	0.86	0.05	194	11.00
草鱼	福建福州	54	276	73.5	34	29	0.3	0.04	0.60	0.07	267	5.56
鲳鱼	山东青岛	78	272	217.8	22	20	0.2	0.03	0.66	0.05	136	20.55
大黄鱼	山东青岛	67	270	163.4	59	14	0.6	0.03	0.49	0.05	137	35.02
带鱼	山东青岛	67	204	130.8	46	34	1.6	0.04	0.34	0.06	180	9.55
鲽(比目鱼)	山东青岛	67	264	150.4	107	23	0.2	0.11	0.88	0.06	135	25.90
鳜鱼	北京	52	273	68.0	31	44	—	0	0.78	0.00	179	26.50
大马哈鱼	黑龙江	72	361	63.3	13	36	0.3	0.02	1.11	0.03	154	29.47
狗母鱼	福建厦门	67	194	156.3	95	51	2.2	0.02	1.10	0.09	263	29.48
海鲫鱼	山东烟台	60	133	15.8	69	30	1.9	0.07	0.58	0.19	193	28.80
海鳗	山东青岛	61	308	110.0	24	25	0.3	0.02	0.60	0.05	114	26.72
红娘鱼	山东烟台	56	335	252.8	156	36	0.5	0.17	4.87	0.02	462	90.30
黄姑鱼	山东青岛	61	325	128.3	140	28	0.6	0.04	0.47	0.04	203	53.30
黄鳝	山东济南	71	249	285.1	41	22	4.3	0.06	2.52	0.06	23	17.56
鲫鱼	北京	48	247	70.8	64	45	1.2	0.04	2.75	0.00	197	20.60
凤尾鱼	上海	79	161	53.1	1 140	28	1.7	0.29	1.51	0.11	498	37.80
鲢鱼	山东济南	57	193	85.2	189	24	3.5	0.09	0.68	0.07	215	21.10
鲮鱼	北京	64	326	55.2	35	—	1.4	0.02	0.93	0.00	244	48.10
鲤鱼	山东济南	55	231	157.5	222	27	3.0	0.04	3.42	0.10	261	12.20
鲈鱼	山东烟台	58	290	181.8	67	39	0.3	微	3.86	0.03	211	25.08
罗非鱼	山东乳山	55	289	19.8	12	36	0.9	0.09	8.74	0.05	161	22.60
鲇鱼	福建福州	67	301	56.8	44	33	2.9	0.06	0.70	0.09	226	32.46
泥鳅	福建福州	59	313	73.5	414	38	2.1	0.52	2.30	0.07	193	34.64
青鱼	山东青岛	60	400	119.7	172	35	2.3	0.08	1.86	0.54	211	50.56
鲨鱼	上海	64	314	117.0	15	25	0.5	0.02	0.33	0.05	192	85.61
舌鳎	山东青岛	60	327	83.5	56	26	0.4	0.06	0.36	0.01	145	44.69
沙丁鱼	山东烟台	67	136	91.5	184	30	1.4	0.07	0.16	0.02	183	48.95
鲐鱼	上海	55	307	102.0	63	30	1.0	0.04	0.67	0.15	223	59.53
小黄鱼	浙江宁波	61	213	97.0	57	32	1.0	0.03	1.31	0.02	168	68.20
鳕鱼	北京	45	321	130.3	42	84	0.5	0.01	0.86	0.01	232	24.80
黑鱼	福建福州	66	322	41.8	82	38	0.4	0.06	0.80	0.04	211	17.48
银鱼	山东	100	246	8.6	46	25	0.9	0.07	0.16	—	22	9.54
鳙鱼	福建福州	55	234	90.8	94	26	0.6	0.09	0.70	0.07	194	15.50
蚌肉	广东	63	6	6.1	190	22	50	82.5	8.5	0.15	300	22.80
鲍鱼	山东烟台	65	136	2 012.0	266	59	22.6	0.4	1.75	0.72	77	21.38
鲜淡菜	福建福州	66	89	313.1	32	56	5.1	0.33	0.84	0.12	120	29.64
干贝	北京	100	739	306.4	55	80	3.8	0.28	3.76	—	646	88.40

续表

食　物	地　区	食部(%)	K (mg)	Na (mg)	Ca (mg)	Mg (mg)	Fe (mg)	Mn (mg)	Zn (mg)	Cu (mg)	P (mg)	Se (μg)
蛤蜊	山东青岛	26	123	492.3	177	108	22.0	1.03	2.69	0.16	166	87.10
海蛎肉	山东烟台	100	195	194	167	15	5.4	0.35	47.05	—	86	46.95
鲜海参	山东烟台	100	43	502.9	285	149	13.2	0.76	0.63	0.05	28	63.93
海蜇皮	北京	100	296	—	266	237	—	1.23	0.93	0.08	25	15.80
海蜇头	浙江宁波	100	121	467.7	—	53	5.1	0.16	0.32	0.06	18	16.60
蛏子	浙江宁波	27	76	280.1	49	59	7.3	0.71	1.64	0.13	111	86.3
河蚌	上海	23	27	28.7	306	9	3.1	36.63	3.95	0.06	319	20.24
河蚬	福建福州	35	25	18.4	39	10	11.4	0.18	1.82	0.47	127	29.79
螺	福建福州	43	297	129.4	55	32	3.3	0.42	2.21	1.05	140	27.52
螺蛳	山东济南	37	75	252.6	156	178	1.4	1.05	10.27	1.52	98	16.95
墨鱼	上海	69	290	151.0	12	39	0.4	—	1.45	0.43	192	34.51
牡蛎	浙江宁波	100	59	24.1	119	14	7.1	0.41	5.47	—	120	72.80
生蚝	广东	100	375	270.0	35	10	5.0	0.30	71.2	11.50	100	41.41
鱿鱼(干)	北京	100	1 271	965.3	142	168	4.4	0.15	4.98	0.83	350	229.40
鲜贝	北京	100	207	156.5	23	24	0.9	0	2.85	0	165	28.19
章鱼	福建宁德	100	157	288.1	22	42	1.4	0.4	5.18	9.00	106	41.86
螯虾	上海	31	550	225.2	85	2	6.4	3.25	1.45	1.07	228	7.90
白米虾	安徽合肥	57	255	90.7	403	26	2.1	0.25	2.03	0.99	267	—
刺蛄	湖北武汉	14	181	86.8	—	21	14.5	—	0.56	0.91	—	—
对虾	福建莆田	67	217	133.6	35	37	1.0	0.08	1.14	0.50	253	19.10
海虾	上海	52	239	215.0	84	37	2.4	0.12	1.44	0.59	174	84.99
河虾	北京	100	167	79.9	—	106	6.0	0.43	2.37	0.84	158	36.30
龙虾	北京	46	257	190.0	21	22	1.3	—	2.79	0.54	221	39.36
塘水虾	安徽合肥	57	250	109.0	403	26	3.4	0.21	2.54	2.04	233	—
虾米(海米)	北京	100	487	5 433.8	683	187	13.2	—	4.65	2.70	635	82.30
虾皮	福建福州	100	618	4 250.0	945	347	3.5	0.75	1.85	0.95	709	61.68
海蟹	山东青岛	48	260	133.2	12	42	0.8	0.26	3.55	2.25	117	72.34
河蟹	福建连江	44	163	142.6	178	25	3.5	—	2.20	—	112	19.46
梭子蟹	山东青岛	47	263	663.2	456	79	5.2	0.33	5.97	1.38	154	78.60
蟹肉	广东	100	214	270.0	231	41	1.8	0.31	2.15	1.33	159	33.30

表 10-3-8　水产中的 7 种微量元素含量(μg/100g)[2]

食物	钴	铬	钼	镍	锡	硅	钒
墨鱼	72.51	226.66	55.26	688.05	123.61	1 668.33	97.49
海参	83.06	463.59	146.92	865.22	645.66	5 621.05	321.47
鱿鱼	58.30	252.75	446.14	695.19	172.89	2 151.33	92.13
海鳗	95.68	362.12	63.78	1 237.06	166.80	1 508.98	141.04
黄鱼	23.95	105.66	20.10	327.51	107.60	785.31	43.20
带鱼	33.79	124.79	25.04	390.85	121.41	1 425.37	49.75
鲳鱼	84.43	301.69	52.49	919.43	188.21	1 666.79	111.09

续表

食　物	钴	铬	钼	镍	锡	硅	钒
草鱼	37.00	146.49	25.76	474.18	112.82	977.88	59.33
鲤鱼	78.72	291.95	48.88	896.78	168.91	1 542.62	108.13
鲫鱼	27.52	99.55	25.53	280.67	132.52	1 119.03	42.42
鳝鱼	51.02	186.35	38.93	527.06	104.70	1 180.35	70.35
鳊鱼	24.76	105.48	25.67	283.08	141.95	1 139.92	42.46
白鱼	38.34	136.85	28.64	443.40	149.16	1 563.24	62.03
马鲛鱼	44.72	156.34	31.65	500.34	120.18	143.13	63.66
胖头鱼	68.46	237.15	39.68	727.60	142.48	1 423.24	89.54
海秃鱼	79.70	279.91	52.14	900.68	200.95	2 038.26	112.95
扬子鱼	7.39	49.42	129.4	173.45	101.30	1 820.16	31.46
海鲜鱼	44.15	169.55	35.31	586.30	158.29	3 309.80	80.39
王吉	20.63	104.96	24.47	323.19	108.53	945.63	40.77
青占鱼	47.19	177.32	52.37	594.61	171.72	1 352.00	71.44
蛇鲻	23.41	112.55	27.02	242.66	170.37	865.70	43.78
角鱼	28.48	148.80	37.95	378.75	168.35	2 697.50	60.72
条鱼	44.35	199.28	40.90	552.00	158.45	1 088.75	71.70
耳鱼	49.82	213.62	41.16	575.52	178.22	1 174.36	74.80
马面鱼	55.88	227.15	42.83	596.40	139.68	1 315.96	77.90
条虾	66.42	267.62	54.55	790.00	229.06	2 799.48	110.61

表 10-3-9　上海地区水产类食物硒含量(μg/100g)[4]

食物	硒	食物	硒	食物	硒	食物	硒	食物	硒	食物	硒
铜盆鱼	44.47	田螺	16.73	鱼	51.09	海虾	84.99	风鲚	37.80	白鱼	20.45
金目鱼	78.76	螺蛳	16.90	梅子鱼	49.48	鳊鱼	8.15	鲳鱼	23.46	刀鲚	33.30
墨鱼	34.51	河蚌	20.24	夫鱼	29.40	鲫鱼	18.4	大黄鱼	34.70	马鲛鱼	54.94
蛏子	89.04	河蟹	56.72	青鲇鱼	59.53	花鲢鱼	15.65	海鳗鱼	64.10	鲨鱼	85.61
海蟹	98.00	螯虾	7.90	青鱼	8.00	鳝丝	36.38	带鱼	49.16	马面鱼	62.65

表 10-3-10　北京市水产类中氟含量(μg/g,以鲜重计)[5]

食物	平均值(n)	范围	食物	平均值(n)	范围
黄鱼	0.22(2)	<0.20～0.36	白鲢鱼	0.44(4)	0.375～0.575
鲨鱼	0.42		鳝鱼	0.64(2)	0.60～0.67
巴鱼	0.67(2)	0.58～0.76	墨斗鱼	1.44(2)	1.38～1.50
小乌贼鱼	0.66(4)	0.53～0.84	鲫鱼	1.01(3)	0.88～1.17
小虾	8.57(4)	7.85～9.72	虾	3.00(1)	
鲤鱼	0.80		青虾	5.00(1)	
鲢鱼	0.62(2)	0.61～0.62	蟹	1.57(1)	
鲂鱼	0.92(2)	0.88～0.95			

表 10-3-11　上海、苏州水产类中碘含量(μg/kg)[1]

食物	含量	食物	含量	食物	含量	食物	含量	食物	含量
蓝园	180	鲅鱼	50	鱼肚(干)	480	蛏(干)	1 900	海蜇(干)	1 320
鲐鱼	135	银鲳	60	蚶(干)	2 400	干贝	1 200	龙虾(干)	600
黄花鱼	120	带鱼	80	蛤干	2 400	海参(干)	6 000		

表 10-3-12　水产中的砷含量[6]

食物	产地	砷(μg/g)	食物	产地	砷(μg/g)
鱼肉	英国	12.95±1.75	海螺	美国	3.1～5.6
鱼(比目,鳕)	英国	2.0±0.8	贝蜗	美国	3.1～5.6
鱼类	日本	0.59(0.2～1)	狗棍	广州	1.20(0.40～2.56)
咸乌贼	日本	2.67	池鱼	广州	1.21(0.76～1.69)
鱿鱼	日本	16.58	目鱼	广州	1.06(0.14～1.72)
牡蛎	日本	3.96	南鲳	广州	0.97(0.47～1.20)
鲈鱼	日本	0.83	鲭鱼	广州	8.86
烹大虾	日本	1.050～1.160	牡蛎(冻)	广州	2.7
鳕	美国	2.17	虾皮	广州	15.3
狗鱼	美国	8.86	蛤(冻)	广州	2.52
蚝	美国	2.9	带鱼	广州	0.88(0.58～1.21)
扇贝(鲜)	美国	1.67	鱿鱼	广州	2.17(1.26～4.42)
虾	美国	1.50	墨鱼	广州	4.28(1.60～6.24)
蛤	美国	2.5	蚝豉(干)	广州	2.85(2.60～3.20)

表 10-3-13　北京市主食鱼中的铅、镉含量(μg/kg)[7]

食物	铅	镉	食物	铅	镉
白鲢鱼	14.88	1.85	草鱼	58.26	1.42
胖头鱼	31.04	0.98			

表 10-3-14　水产品中总汞、有机汞及无机汞含量(平均值)

食物	地　点	n	总汞(μg/g)	甲基汞(μg/g)	无机汞(μg/g)	食物	地点	n	总汞(μg/g)	甲基汞(μg/g)	无机汞(μg/g)
鲫鱼	市售	5	0.092	0.081	0.011	大黄鱼	舟山	1	0.029	0.025	0.004
白鲢	市售	3	0.233	0.195	0.038	黄鱼	市售	1	0.061	0.053	0.008
鲢鱼	密云水库	2	0.077	0.069	0.008	鳊鱼	市售	2	0.041	0.032	0.010
鲤鱼	武汉	2	0.036	0.030	0.006	鲳鱼	市售	1	0.049	0.042	0.008
花鲢	市售	1	0.056	0.052	0.004	甲鱼	市售	1	0.074	0.066	0.008
草鱼	市售	3	0.037	0.030	0.007	虾	上海	1	0.074	0.067	0.007
墨斗鱼	舟山	3	0.014	0.013	0.001	海蟹	上海	1	0.066	0.062	0.004
带鱼	舟山	4	0.053	0.048	0.004						

第四节　杂类食物

表 10-4-1　杂食类食物中的 10 种矿物元素含量(元素每百克含量＝表中含量数×食部百分数)[1]

食　物	地　区	食部 (%)	钾 (mg)	钠 (mg)	钙 (mg)	镁 (mg)	铁 (mg)	锰 (mg)	锌 (mg)	铜 (mg)	磷 (mg)	硒 (μg)
蚕蛹	山东	100	272	140	81	103	2.6	0.64	6.17	0.53	207	11.10
甲鱼		70	196	97	70	15	2.8	0.05	2.31	0.12	114	15.19
老鼠肉	广东	100	200	72	8	12	2.4	0.01	1.11	0.12	80	19.24
水蛇	广东	22	189	85.8	57	16	1.5	0.04	2.55	0.06	92	
蛇		78	153	99	49	27	8.9	0.36	2.92	0.43	13	6.06
田鸡(青蛙)		37	280	12	127	20	1.5	0.04	1.15	0.05	200	16.0
蝎子		100	150	116	120	36	30.8	1.94	26.71	14.00	241	6.50

第五节　菌藻类

表 10-5-1　菌藻类食物的 10 种矿物元素含量(元素每百克含量＝表中含量数×食部百分数)[1]

食　物	地　区	食部 (%)	K (mg)	Na (mg)	Ca (mg)	Mg (mg)	Fe (mg)	Mn (mg)	Zn (mg)	Cu (mg)	P (mg)	Se (μg)
草菇	广东	100	179	73.0	17	21	1.3	0.09	0.60	0.40	33	0.02
大红菇	福建泰宁	100	228	1.7	1	30	7.5	0.91	3.50	2.30	523	10.64
地衣	甘肃临夏	100	102	10.7	14	—	21.1	7.74	5.00	1.13	53	—
冬菇(干)		86	1 155	20.4	55	104	10.5	5.02	4.20	0.45	469	7.45
发菜	甘肃张掖	100	108	103.3	875	132	99.3	3.51	1.67	0.72	66	7.45
海带(干)	北京	100	—	353.8	445	162	—	1.19	0.97	0.09	52	2.67
海带(浸)	广东	100	198	167.5	200	96	3.8	2.20	0.92	0.03	11	1.63
海冻菜	山东乳山	100	141	380.8	167	15	2.0	0.04	1.94	0.12	209	15.19
黄蘑	黑龙江	89	1 953	6.1	11	91	22.5	3.09	5.26	0.46	194	1.09
金针菇	黑龙江	100	260	1.8	微	16	0.8	0.08	0.68	0.10	116	0.63
口蘑	北京	100	3 106	5.2	169	167	19.4	5.69	9.04	5.88	1 655	—
蘑菇(干)	甘肃甘南	100	1 225	23.3	127	94	51.3	1.53	6.29	1.05	357	39.18
木耳	山东青岛	100	611	45.2	733	216	15.80	11.25	2.86	0.38	352	1.66
平菇(鲜)	黑龙江	100	326	1.6	2	23	18.0	0.09	0.91	0.07	100	2.07
普中红蘑	河北	100	169	4.3	14	—	235.1	3.75	3.14	0.51	35	91.70
琼脂	福建连江	100	11	3.3	100	70	7.0	1.40	6.30	0.30	7	2.10
双孢蘑菇	福建晋江	97	307	2.0	2	9	0.9	0.10	6.60	0.45	43	6.99
松蘑	河北承德	100	93	4.3	14	—	86.0	1.63	6.22	10.30	50	98.44
苔菜	浙江宁波	100	410	4955	185	1257	283.7	—	3.56	1.11	302	5.59
香菇(干)	北京	100	289	10.1	11	187	6.9	5.93	4.27	0.76	273	2.63
香菇(鲜)	上海	100	20	1.4	2	11	0.3	0.25	0.66	0.12	53	2.58
香杏片口蘑	河北	100	227	21.0	15	—	137.0	3.26	7.83	2.61	77	—
银耳	北京	96	1 751	91.4	41	41	4.5	0.16	1.98	0.08	433	4.36
榛蘑	黑龙江	77	2 493	51.3	11	109	25.1	4.13	6.79	1.45	286	2.65
紫菜	北京	100	2 083	365.6	422	61	46.8	3.30	2.03	1.00	171	11.40

表 10-5-2 菌藻类食物的 9 种矿物元素含量(μg/100g)[2]

食物	钴	铬	氟	碘	钼	镍	锡	硅	钒
蘑菇	1.18	6.01	5.08	80.9	7.96	24.29	20.56	1 842.9	7.01
香菇	46.98	161.51	25.65	3 920.0	56.25	642.39	137.77	3 201.9	75.83
银耳	99.58	462.43	34.65	243.6	84.33	1 419.40	228.93	9 970.5	145.26
黑木耳	231.59	1 234.49	52.36	2 612.1	232.42	2 489.88	835.35	15 037.3	560.42
海带	158.52	1 653.02	256.30	10 509.4	236.81	2 620.20	858.77	9 188.3	419.91
黄花菜	263.78	997.68	78.95	131.6	218.53	3 172.58	717.33	9 190.6	396.48
紫菜	133.36	665.48	136.58	4 530.0	319.12	1 297.10	1 004.56	23 350.5	564.91

表 10-5-3 沿海四省海带含砷量(μg/g 干重)[8]

省份	n	总砷	无机砷	有机砷	省份	n	总砷	无机砷	有机砷
福建	21	49.2	0.35	48.9	辽宁	15	53.1	0.36	52.8
浙江	11	32.7	0.38	32.3	平均	67	43.0	0.37	42.7
山东	20	34.7	0.38	34.3					

第六节 乳 类

表 10-6-1 乳类及其制品的 10 种矿物元素含量(每百克食物中含量)[1]

食物	地区	钾 (mg)	钠 (mg)	钙 (mg)	镁 (mg)	铁 (mg)	锰 (mg)	锌 (mg)	铜 (mg)	磷 (mg)	硒 (μg)
白脱	上海	43	18	1	2	1.0	0.02	0.80	0.02	14	0.56
冰淇淋粉	北京	235	181	539	123	1.2	0.04	1.09	0.06	320	0.10
黄油	内蒙古	39	40	35	7	0.8	0.05	0.11	0.01	8	1.60
炼乳(甜)	福建莆田	205	225.5	134	21	0.9	0.04	2.09	0.05	165	3.31
母乳	北京	—	—	30	32	0.1	—	0.28	0.03	13	—
奶豆腐(鲜)	内蒙古	240	90	597	17	3.1	0.09	2.48	0.34	657	11.60
奶酪(干酪)	北京	54	584.6	799		1.4	0.15	4.13	0.10	202	1.50
奶片	湖北武汉	356	180	269	32	1.6	—	3.00	0.06	427	12.10
奶油	哈尔滨	2	29.6	1	微	0.7	微	0.12	—	—	1.80
牛乳	山东青岛	126	40.2	163	8	0.3	微	0.40	0.01	63	1.48
母乳化奶粉	福建莆田	643	169	251	69	8.3	0.11	1.82	0.03	354	71.10
全脂奶粉	北京	893	244.6	1 075	66	0.4	—	1.99	0.03	374	5.65
婴儿奶粉	甘肃合作	703	9.4	998	100	5.2	0.33	3.50	0.20	457	23.71
酸奶	黑龙江	160	44.2	78	12	0.9	0.02	0.67	0.02	75	5.88
羊乳(鲜)	河南郑州	135	21	82	—	0.5	—	0.29	0.04	98	1.75

表 10-6-2 鲜牛奶中的 8 种矿物元素含量(μg/100g)[2]

食物	钴	铬	氟	钼	镍	锡	硅	钒
鲜牛奶	1.89	20.27	3.55	2.37	17.27	12.23	43.75	3.59

表 10-6-3　上海地区乳类及其制品中的硒含量(μg/100g)[4]

类别	硒含量	类别	硒含量	类别	硒含量	类别	硒含量
鲜牛奶(消毒)	1.25	全脂奶粉	7.03	酸奶(全脱脂)	1.42	稀奶油(食品工业用)	0.94
酸奶(中脂)	0.75	奶油(食品工业用)	0.56	脱脂酸奶	0.73		

第七节　酒、糖、糕点及小吃中的矿物元素含量

表 10-7-1　酒中的 10 种矿物元素含量(每百克食物中含量)[1]

食　物	地　区	钾 (mg)	钠 (mg)	钙 (mg)	镁 (mg)	铁 (mg)	锰 (mg)	锌 (mg)	铜 (mg)	磷 (mg)	硒 (μg)
崇明老白酒	上海	5	7.6	1	1	0.3	0.02	0.74	0.01	14	—
二锅头(58 度)	北京	—	0.5	1	1	0.1	—	0.4	0.02	—	—
汉口白酒(50 度)	湖北武汉	—	0.1	2	—	—	—	—	—	—	—
乌林春酒	甘肃	—	0.4	5	1	0.1	—	0.18	0.01	—	0.81
白葡萄酒(11 度)	北京	12	2.8	23	4	—	0.01	—	0.03	1	0.06
红葡萄酒(12 度)	北京	8	2.6	12	4	0.2	0.04	0.03	0.02	2	0.08
黄酒(绍兴 15 度)	北京	69	4.2	15	—	1.3	0.50	0.39	—	30	0.26
黄酒(元红)	浙江绍兴	1	1.7	17	20	0.1	0.30	0.85	0.03	20	1.00
黄酒	上海	23	19.0	104	1	0.5	0.20	0.27	0.01	30	0.23
糯香酒(6.4 度)	湖北武汉	7	1.3	9	6	—	—	—	0.29	12	—
北京啤酒	河北保定	85	—	—	—	—	—	0.29	—	—	—
麦饭石啤酒	河北宣化	97	44.9	67	—	—	—	—	—	—	—
五星啤酒	河北保定	75	25.0	—	—	—	—	0.25	—	—	—

表 10-7-2　糖及其制品的 10 种矿物元素含量(每百克食物中含量)[1]

食　物	地　区	钾 (mg)	钠 (mg)	钙 (mg)	镁 (mg)	铁 (mg)	锰 (mg)	锌 (mg)	铜 (mg)	磷 (mg)	硒 (μg)
白糖	福建仙游	2	微	5	3	0.1	0.08	0.05	0.03	2	8.86
冰糖	北京	—	1.0	34	—	0.4	—	0.05	—	—	—
蜂蜜	甘肃张掖	131	4.9	16	3	4.8	0.05	2.10	2.10	8	5.00
红糖	北京	240	18.3	157	54	2.2	0.27	0.35	0.15	11	4.20
奶糖	北京	70	287.0	64	24	3.9	0.13	0.29	0.15	12	0.70
巧克力	北京	303	52.2	149	56	2.4	0.61	1.44	0.26	117	5.49
巧克力(酒心)	北京	54	13.0	64	70	3.4	0.28	0.35	0.28	42	1.00
巧克力(维夫)	北京	292	111.2	61	69	5.5	0.93	1.36	0.30	128	—

表 10-7-3　淀粉及制品的 10 种矿物元素含量(每百克食物中含量)[1]

食　物	地　区	钾 (mg)	钠 (mg)	钙 (mg)	镁 (mg)	铁 (mg)	锰 (mg)	锌 (mg)	铜 (mg)	磷 (mg)	硒 (μg)
淀粉(蚕豆)	甘肃	10	18.2	36	8	2.3	0.07	0.05	0.04	29	0.54
淀粉(马铃薯)	北京	8	4.7		27	10.7	0.37	1.22	1.06	23	1.58
淀粉(团粉)	北京	27	4.1	31	15	5.5	0.08	0.10	0.08	15	0.37

续表

食　　物	地　区	钾 (mg)	钠 (mg)	钙 (mg)	镁 (mg)	铁 (mg)	锰 (mg)	锌 (mg)	铜 (mg)	磷 (mg)	硒 (μg)
淀粉(玉米)	北京	8	4.5	18	9	6.4	0.06	0.09	0.11	18	0.70
粉皮	上海	5	5.8	5	2	0.6	0.04	0.04	0.26	3	0.5
粉丝	陕西西安	7	108.0	21	17	4.8	0.06	0.60	0.17	35	4.96
粉条	浙江	6	9.6	15	5	5.4	0.15	0.70	0.45	14	0.39
凉粉	湖北武汉	3	4.2	13	3	2.2	—	—	0.08	1	1.02
藕粉	浙江杭州	35	10.8	8	2	17.9	0.28	0.15	0.22	9	2.10

表 10-7-4　糕点及小吃中的 10 种矿物元素含量(每百克食物中含量)[1]

食　　物	地　区	钾 (mg)	钠 (mg)	钙 (mg)	镁 (mg)	铁 (mg)	锰 (mg)	锌 (mg)	铜 (mg)	磷 (mg)	硒 (μg)
饼干(奶油)	北京	101	176.4	49	25	1.9	0.59	2.29	0.12	110	21.89
军用压缩饼干	北京	106	320	149	57	3.9	0.88	—	0.40	119	22.90
饼干(曲奇饼)	北京	82	12.2	—	20	1.6	—	0.35	0.18	69	39.33
饼干(苏打)	湖北武汉	—	281.8	58	24	2.4	0.46	0.54	0.11	63	10.10
维夫饼干	北京	166	446.0	48	20	0.9	0.83	1.78	0.23	51	8.17
春卷	北京	89	486	10	36	1.9	0.33	0.83	0.07	94	6.40
蛋糕	甘肃兰州	45	53.5	83	33	4.0	0.73	1.40	0.17	131	12.94
蛋黄酥	北京	146	44.4	33	24	3.0	0.64	1.01	0.25	149	11.70
灌肠	北京	18	12.5	11	5	5.8	0.17	0.16	0.04	11	5.14
江米条	北京	68	46.5	33	31	2.5	0.71	0.84	0.19	56	6.26
焦圈	北京	263	762	24	103	—	1.50	1.65	0.20	157	11.40
绿豆糕	北京	416	11.6	24	87	7.3	0.78	1.04	0.34	121	4.96
麻花	北京	213	99.2	26	67	—	1.01	3.06	0.23	136	7.20
面包	北京	126	216.6	66	24	1.3	0.29	0.44	0.18	85	3.30
面包(果料)	北京	105	260.2	124	34	2.0	0.45	0.64	0.31	100	27.90
面包(咸)	北京	89	526.0	89	28	2.8	0.41	0.81	0.22	108	34.40
年糕	北京	81	56.4	31	43	1.6	0.38	1.36	0.14	42	2.30
烧饼	北京	145	84.1	40	—	6.9	1.10	1.39	0.33	180	13.20
烧麦	北京	69	—	10	25	2.1	0.43	1.09	0.08	84	9.70
桃酥	北京	115	26.9	65	90	2.0	0.84	0.85	0.24	106	17.00
豌糕	北京	94	42.2	41	9	2.4	0.15	0.69	0.18	128	16.80
小豆粥	北京	45	62.3	13	17	0.6	0.09	0.33	0.03	14	0.50
油茶	北京	46	19.6	22	15	1.1	0.26	0.42	0.05	30	4.10
月饼(豆沙)	北京	211	22.4	64	43	3.1	0.47	0.64	0.21	95	7.10
炸糕	北京	186	130.6	46	91	2.8	0.52	0.89	0.15	74	2.30

第八节 其它食物

表 10-8-1 茶及饮料中的 10 种矿物元素含量(每百克食物中含量)[1]

食物	地区	钾(mg)	钠(mg)	钙(mg)	镁(mg)	铁(mg)	锰(mg)	锌(mg)	铜(mg)	磷(mg)	硒(μg)
冰棍(小豆)	北京	—	20.4	28	—	0.9	0.08	—	0.02	16	0.30
冰淇淋(异型)	北京	118	47.7	96	—	0.7	0.05	0.37	0.02	72	2.10
冰砖(奶油)	北京	141	74.7	150	12	0.4	—	0.43	—	55	0.80
茶叶(红茶)	北京	1 934	3.7	496	—	—	13.00	3.5	2.25	463	6.30
茶叶(花茶)	北京	1 511	11.2	397	238	24.2	19.89	5.62	2.24	327	11.00
茶叶(龙井)	山东枣庄	2 812	54.4	402	224	23.7	8.10	5.88	1.71	542	16.65
茶叶(绿茶)	江苏	1 617	48.5	268	172	15.6	42.00	3.90	1.90	—	—
铁观音茶	北京	1 462	7.8	416	131	9.4	13.98	2.35	1.02	251	13.80
砖茶	北京	725	7.2	277	250	14.9	—	2.70	2.11	154	9.40
红果汁	北京	10	19.1	5	4	0.3	—	0.03	—	1	—
桔子晶	北京	3	33.0	14	1	0.7	0.01	0.43	0.01	—	—
橘汁(浓缩)	江西南丰	140	4.4	21	23	0.7	0.13	0.13	0.15	8	0.79
可可粉	上海	360	23.0	74	5	1.0	0.15	1.12	1.45	623	3.98
麦乳精	江苏	429	262.0	277	26	1.1	0.03	0.72	0.24	234	0.75

表 10-8-2 婴儿配方食品及辅助食品的 10 种矿物元素含量(每百克食物中含量)[1]

食物	地区	钾(mg)	钠(mg)	钙(mg)	镁(mg)	铁(mg)	锰(mg)	锌(mg)	铜(mg)	磷(mg)	硒(μg)
豆奶粉	江西九江	528	15.3	149	184	4.3	1.20	2.00	0.61	257	7.19
钙质糕粉	江西南昌	169	5.5	116	93	2.3	1.40	1.60	0.31	202	2.31
健儿粉	北京	113	21.6	137	21	1.6	0.59	0.85	0.19	181	2.46
健儿粉(莲子)	福建福州	141	3.9	12	61	2.9	1.00	1.50	0.20	61	3.00
婴宝	广西	696	95.0	668	97	5.9	1.40	1.80	0.36	490	—
婴儿奶糕	上海	398	105.5	61	1	2.3	1.02	0.55	0.06	415	6.57
婴儿配方鲜奶	北京	93	29.0	48	4	1.0	4.00	0.35	—	33	—
营养乳儿糕	湖北武汉	137	111.8	408	36	1.0	—	0.36	0.19	435	9.20

表 10-8-3 调味品中的 10 种矿物元素含量(每百克食物中含量)[1]

食物	地区	钾(mg)	钠(mg)	钙(mg)	镁(mg)	铁(mg)	锰(mg)	锌(mg)	铜(mg)	磷(mg)	硒(μg)
八角	北京	380	20.9	45	68	6.3	9.61	0.64	0.61	116	3.08
醋	陕西西安	435	344.5	32	168	2.5	8.79	2.74	0.70	283	25.71
豆瓣酱	浙江杭州	549	2 201.5	66	84	9.9	0.74	1.43	0.28	104	—
豆豉	山东济南	715	263.8	29	202	3.7	3.17	2.37	1.04	43	4.55
花椒	甘肃永靖	1 181	66.1	751	118	8.7	3.41	2.03	0.58	108	—
黄酱(大酱)	北京	423	4 650.0	70	92	7.5	1.22	1.43	0.50	123	8.45
花生酱	湖北武汉	99	2 340.0	67	21	7.2	—	2.96	0.45	90	1.54

续表

食　物	地　区	钾 (mg)	钠 (mg)	钙 (mg)	镁 (mg)	铁 (mg)	锰 (mg)	锌 (mg)	铜 (mg)	磷 (mg)	硒 (μg)
茴香(籽)	甘肃民勤	1 362	82.8	1 275	364	0.3	4.13	4.26	—	252	1.98
胡椒粉	北京	154	4.9	2	128	9.1	0.79	1.23	0.32	172	7.64
酱油	山东青岛	379	7 065.6	104	104	5.6	1.51	1.70	0.02	237	1.23
芥末	甘肃临夏	366	7.8	656	321	17.2	3.05	3.62	0.63	530	69.01
胡麻籽	甘肃安西	408	48.8	228	389	19.7	2.63	4.84	1.6	577	—
韭菜花(腌)	北京	88	5 030.8	84	18	6.4	0.34	0.11	0.07	30	—
辣酱(麻)	湖北武汉	366	3 222.5	186	37	13.0	—	1.21	0.26	105	3.47
甜面酱	北京	156	3 051.0	57	12	1.7	0.87	1.61	0.06	54	7.47
味精	北京	5	21 053.0	54	6	—	0.70	0.18	0.22	—	微
五香粉	湖北武汉	1 138	27.2	181	88	34.4	—	2.79	1.25	66	5.73
芝麻酱	北京	210	40.4	1057	131	27.4	0.10	1.52	0.67	546	4.93

表 10-8-4　油脂中的 10 种矿物元素含量(每百克食物中含量)[1]

食物	地　区	钾 (mg)	钠 (mg)	钙 (mg)	镁 (mg)	铁 (mg)	锰 (mg)	锌 (mg)	铜 (mg)	磷 (mg)	硒 (μg)
菜油	湖北武汉	4	9.5	13	2	5.5	—	0.96	0.69	2	1.55
茶油	江西宜春	2	0.7	5	2	1.0	1.17	0.08	0.02	8	—
大麻油	湖北武汉	3	9.9	27	5	3.6	—	0.84	0.14	6	2.61
豆油	湖北武汉	3	—	14	5	3.4	—	2.23	0.15	7	3.45
花生油	湖北武汉	1	6.2	24	3	4.6	—	26.81	0.27	5	2.29
胡麻油	甘肃永昌	微	0.6	3	1	0.2	0.03	0.30	0.02	5	—
葵花子油	北京	1	5.4	3	4	1.5	0.02	0.16	—	7	—
棉籽油	湖北武汉	1	4.5	17	1	3.8	—	1.36	0.14	1	0.98
牛油	北京	3	9.4	4	1	3.0	—	0.79	0.01	9	—
色拉油	湖北武汉	3	7.5	13	1	3.2	—	0.47	0.03	—	1.67
羊油	北京	12	13.2	1	1	1.0	—	—	0.05	18	—
玉米油	北京	2	2.5	1	4	1.9	0.05	0.48	—	29	—
芝麻香油	陕西三原	—	—	1	—	—	0.01	—	—	—	—
猪油	北京	15	9.1	—	1	0.6	—	—	0.05	10	—
棕榈油	北京	—	1.3	—	—	3.1	0.01	0.08	—	8	—

参　考　文　献

[1]　王光亚等,(1992),食物成分表,人民卫生出版社.

[2]　赵法汲等,(1992),营养百科,中国大百科全书出版社.

[3]　马文琦,何慧珍,(1993),营养学报,**15**(4).

[4]　田长清等,(1983),卫生研究,**12**(3),61.

[5]　王华东等,(1992),环境中的砷,中国环境科学出版社.

[6]　高日军等,(1989),环境与健康杂志,**9**(6),15.

[7]　杨惠芳等,(1983),卫生研究,**12**(3),70.

[8]　陈志远,(1983),卫生研究,**12**(3),199.

第十一章　常用中草药中的微量元素含量

由于历史条件的局限，对于中医、中药的一些理论基础的实质是什么？中药四性（寒、热、温、凉）和五味（酸、苦、甘、辛、咸）学说的实质是什么？诸如此类的问题至今尚不很清楚，这些都是现代科学研究中的重要而又有兴趣的问题。

长期以来，对中药有效成分的研究较集中于研究药物中的有机成分，忽略了对无机成分（含微量元素）的研究，结果不能完全说明其药理活性作用。有研究表明：许多中药中的水溶性成分具有明显的生物活性，且和药性一致。随着纯度的提高，其药理活性逐渐降低，甚至消失。究其原因，很可能是由于消除了无机成分。这说明用富含某种微量元素的中药治病，有可能调整体内因微量元素变化而引起的紊乱。中药微量元素在不同程度上还起着中医的整体治疗作用，如调节代谢，阴阳平衡、补虚损、健筋骨等。

中药微量元素研究的兴起，为我们对中医药理论的较全面和深入的认识提供了一个新的途径；同时对推动中西医结合的发展，合理利用中草药，进行药物质量评价和研制新药都是很有意义的。

本章及十二章提供了我国科学研究工作者长期努力得到的数万中草药及矿物中药中的微量元素数据，我们期望这些数据在研究中草药及矿物中药的诸方面，如：药性、药效、炮制、制剂、鉴定、栽培、地道药材等，能有一定的参考作用，富有成效的事例不少，仅举两例说明：例如，缺铁性贫血中医辩证多属血虚范畴。西医对缺铁一般给予硫酸亚铁等进行治疗，而中医的基本方为四物汤，方中当归为补血的主药，其铁含量为四物汤之首（当归 8 603μg/g，生地 440.6μg/g，川芎 412.6μg/g，白芍 6.99μg/g）。四物汤之所以能补血可能与富含铁等微量元素有关，这就从一个方面揭示了中医药治病的近代医药理论基础。又如，中药的寒、热、温、凉四性是中药的核心理论之一，但其物质基础是什么仍是一个未解决的问题。管竟环等对中药四性机理与无机元素（含微量元素）的关系进行了研究。在测定了 120 味植物类中药的 42 种无机元素值的基础上，首次提出了一种新的见解："中草药中各种无机元素含量的水平是决定药物四性的主要因素之一。"这对中草药的研究是很有启发的。

不少专家指出，在中药微量元素的研究中应有全局观点。由于中药本身是一个复杂的系统，在中药中存在的化学成分有多种，各种成分间的相互作用是复杂的，故其中的任何一种化学成分的生物活性都不是孤立的，对微量元素而言，除了测定其含量外，还必须考虑存在的状态及其与生物活性的关系，这可能是关键所在。

第一节　数　据　说　明

1. 本手册收集的常用中草药中的元素数据来自有关论文及著作中。其中有药物来源、分析部位、元素含量、分析方法和参考文献，除少数数据因有效数字位数太多有取和舍外，基本按照原著材料列出，有些药物还包括有宏量元素和氧化物的数据。

2. 本手册收集的都是我国的药物，未列入其它国家的有关资料。

3. 常用中草药中微量元素含量一览表的非列次序基本按药物名称第一个字的笔划数顺序排于表中，少数几种药物（独一味、香薷类中药、明党参）有自己单独的表格。

4. 中成药的元素含量包括百年乐、地奥心血康、健脾丸、归脾丸、大安丸、实脾丸等 46 种中成药的数据。

5. 中药炮制辅料中的元素含量包括 22 种辅料（26 个样品）中的数据。

6. 所用分析方法的缩写符号如下：AAS—原子吸收光谱；AES—原子发射光谱；ICP—等离子体发射光谱；DEXRF—同位素源激发能量色散 X 荧光分析；ISP—离子选择电极；CP—催化极谱；GRA—重量分析；FS—荧光分光光度法。

7. 元素含量数据中"N.D"表示"未检出"。空白处表示原作者未作测定。

第二节 常用中草药中的微量元素含量

二 画

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
1	人参	吉林	须根	0.342		61.1	544	50.9	0.05	0.009	20.2		51.2	Al 614, Cd 0.46, Se 0.031	AAS	[1]
		吉林	主根	0.133		16.0	103	29.0	0.18	0.005	0.78		15.3	Al 70, Cd 0.37, Se 0.013	AAS	[1]
		吉林	根茎	0.202		23.7	284	68.6	0.25	0.008	2.32		42.0	Al 232, Cd 1.12, Se 0.016	AAS	[1]
		吉林	茎杆	0.187		75.1	198	30.8	0.07	0.006	2.33		31.1	Al 248, Cd 1.03, Se 0.016	AAS	[1]
		吉林集安一参场	须根	0.303		32.1	543	50.1	0.08	0.010	1.57		37.5	Al 463, Cd 0.37, Se 0.016	AAS	[1]
		吉林集安一参场	主根	0.128		16.5	133	27.9	0.27	0.007	1.03		13.9	Al 97, Cd 0.43, Se 0.012	AAS	[1]
		吉林集安一参场	根茎	0.202		20.2	299	55.9	0.30	0.010	2.07		42.2	Al 229, Cd 1.00, Se 0.022	AAS	[1]
		吉林集安一参场	茎杆	0.193		37.2	187	25.9	0.22	0.005	1.57		26.1	Al 203, Cd 1.00, Se 0.012	AAS	[1]
		吉林集安二参场	须根	0.380		90.1	545	51.7	0.03	0.009	2.47		64.8	Al 765, Cd 0.55, Se 0.045	AAS	[1]
		吉林集安二参场	主根	0.138		15.5	92	30.2	0.09	0.004	0.53		16.6	Al 43, Cd 0.30, Se 0.013	AAS	[1]
		吉林集安二参场	茎杆	0.180		112.9	210	35.6	0.02	0.006	3.10		36.0	Al 293, Cd 1.07, Se 0.019	AAS	[1]
		华北		0.49	0.58	9.95	38.74	29.73		0.77	1.79		19.69	Cd 0.26, Li 5.99	AAS	[2]
		吉林			<0.003	3.09	32.09	12.48		4.81					AAS	[3]
		广州				15.00	77.00	33.00					20.00	Mg 20.00	AAS	[1]
		长白山			0.12	2.44	45.66	33.43				5.42	129.29	Al 1.63, Ag 0.08	AAS	[4]
		广州			4.7	21.4	80.4	38	1.68	4.9	22.2	26	46	Al 340, B 23, Ba 36, Se 0.01	ICP AES	[1]
		河北平泉	参须			9.02	240.38	13.29					33.50	Cd 0.37, Pb 2.42	AAS	[5]
		河北平泉	参身			12.58	493.40	4.32					5.18	Cd 0.35, Pb 2.04	AAS	[5]
		河北平泉	参芦			13.82	70.62	8.97					49.15	Cd 0.36, Pb 4.60	AAS	[5]
		贵阳	药用部分	0.429		9.665	54.46	20.56					15.40		AAS	[6]
		沈阳	药用部分		0.94	6.70	217.5	31.50		1.15			19.12		AAS	[7]
		吉林抚松参场	生晒参		11.05	6.90	233.75	25.20		4.40	2.95	14.50	15.25	Cd 0.95	AAS	[8]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
2	七叶一枝花	广西德保	药用部分	0.588	1.212	2.982	179.0	31.93	0.246	1.887	0.626	37.48	15.41	Al 247.8, Ba 10.56, Be 0.034, Bi 1.320, Ce 0.608, Cd 0.436, Ga 1.041, Ge 1.987, La 0.862, Li 0.598, Mg 1.003, Nb 0.133, Sb 0.416, Sc 0.152, Sn 0.328, Th 0.933, Ti 5.595, V 0.446, Y 0.265, Zr 0.302	ICP	[9]
		四川南川	药用部分	0.685	1.045	5.121	467.9	20.65	0.178	1.964	0.547	5.384	28.99	Al 773.9, Ba 6.098, Be 0.054, Bi 1.352, Ce 1.309, Cd 0.466, Ga 1.286, Ge 1.717, La 0.992, Li 3.248, Sn 0.346, Th 1.590, Ti 25.88, V 1.301, Y 0.351, Zr 0.244	ICP	[9]
		安徽含山	药用部分	0.224	1.489	1.897	61.6	6.824	0.116	1.384	0.324	14.89	10.03	Al 62.7, Ba 20.79, Be 0.023, Bi 0.969, Ce 0.953, Cd 0.240, Ga 0.753, Ge 0.800, La 0.491, Li 0.292, Mg 479, Nb 0.216, Sb 0.388, Sc 0.061, Sn 0.080, Th 1.691, Ti 1.762, V 0.178, Y 0.110, Zr 0.184	ICP	[9]
3	八棱麻	湖南	药用部分	0.21	0.45	3.4	408	12.42	0.43	0.29		26.48	13.4	V 0.43	ICP AAS	[10]
4	丁香		果			5.8	121.8	813.6					27.8		AAS	[1]
			果			8.9	100	1 200					11		AAS	[1]
5	丁子					5.8	115	1 220					13.5		AAS	[1]

三　画

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
6	广地龙	市售	身体		10.91	25.4	1 735.5		0.25				591.0	Se 4.23	AAS	[11]
7	大平二号蚯蚓	湖北省科学院	身体		10.6	10.5	1 715.0		1.21				126.7	Se 4.74	AAS	[11]
8	大苞叶银花	山西太谷县	花			22.8	525	53					42		AAS	[1]
9	大青叶	广州	叶	1.69	0.85	18.3	370	258		3.24		67.4	69.8		AAS	[1]
			叶	2.60	2.80	16.19	517	256.15		4.39	6.33		41.19	Cd 0.94, Li 11.18	AAS	[1]
		北京市药店	叶	1.12		11.96		221.98					42.4	Se N.D	AAS	[12]
10	大黄	湖南	根		0.79	3.4	60.7	107.36	1.17	1.26		41.40	4.3	Sn 1.28	AAS	[10]
		武汉	根	1	1	4	90	18	3	3	6		17	Cd 0.4, Ti 5, V1	AAS	[13]
		青海	根	3.461		1.389	11.78	11.14		3.823	5.115		14.06		AAS	[1]
		陕西	根	2.500		3.025	195.2	19.29		3.511	3.642		13.25		AAS	[1]
		四川	根	2.005		1.882	133.5	44.82		3.269	2.67		9.800		AAS	[1]
		华北	根	1.644		3.835	147.9	14.17		3.298	3.133		11.57		AAS	[1]
		甘肃	根	3.334		4.02	68.16	16.93		5.097	6.448		19.34		AAS	[1]
		宁夏	根	2.692		1.008	107.2	13.47		5.262	5.341		14.76		AAS	[1]
		北京市售	根	<0.01		2.61		44.08					11.89	Se N.D	AAS	[12]
		张家口	根			15.0							18.0		AAS	[14]
11	大枣		果实			6.8	170	9.6					21		AAS	[14]
			果实			2.5	130	4.0					12.1		AAS	[1]
		河北	果实		9.7	11.3	52.1	7.4		4.6		4.4	11.6		DEXRF	[15]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
12	土茯苓	药店	药用部分		13.6	0.0	3.4	26.3		26.3			12.1		AAS	[16]
		湖北						30.98					15.2		AAS	[17]
		市售				25.0							18.5		AAS	[14]
13	土元	山西药店			5.8	16.9	1157.0	6.0		5.2			212.7		AAS	[16]
14	山茱萸	山西药店	果		0.0	0.0	183.7	5.9		22.9			38.2		AAS	[16]
		湖南药店				26.0	11.0	0.3			6.0		160	Mg 170	ICP	[18]
15	山豆根	山西	根		15.4	18.8	1 077.9	32.7		0.0			38.1		AAS	[16]
16	山慈姑	山西			8.9	1.9	57.2	4.9		18.7			12.6		AAS	[16]
17	山枝子	广东	果	0.76	1.42	11.2	370	31.3		3.24		37.5	11.0		AAS	[1]
18	山栀子	市售	果实			9.6	359	42.3		1.6			14.4	Pd 0.7	AAS	[1]
						13	130	19					10		AAS	[1]
19	山楂	广东	肉		9.2	10	372	21	1.56	6.04	16	9.8	14.2	Al 448, B 63, Ba 1.8 Be 0, Mg 1 620, Se 0.01	AAS	[1]
			果子			9.3	273.6	12.9					16.2		AAS	[1]
		湖南	果子	0.10	0.70	2.6	195	47.53	0.24	2.12		26.91	4.1	Ba 30.98	ICP	[10]
20	山药	山东烟台	块根			3.4		5.0							AAS	[19]
		浙江			7.1	7.0	38.1	14.6		4.9		7.9	10.4		DEXRF	[15]
21	川乌	山西	药用部分		1.9	7.8	400.3	10.6		5.9			14.5		AAS	[16]
22	川芎	四川	药用部分	<0.5	6.43	18.65	346.84	32.42	8.12	1.29			39.12		ICP	[20]
		湖南	药用部分	<0.5	5.25	12.72	379.62	50.66	10.48	0.63			46.02		ICP, AAS	[20]
		湖南	药用部分	0.42	1.51	9.5	709	16.23		0.81	0.22	6.28	17	V0.194	ICP	[10]
		华北	药用部分	2.30	6.59	11.37	563.74	532.0	232.04	3.78	10.04		56.44	Cd 1.31, Li 6.95	AAS	[2]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
23	大蒜	苍山	大蒜		0.003	0.03	0.11						0.12	Si 0.09	ICP	[21]
		苍山厂	蒜片		0.005	0.06	0.44						0.10	Si 0.48	ICP	[21]
		苍山厂	蒜粉		0.007	0.10	0.86						0.25	Si 0.72	ICP	[21]
		铁怡厂	蒜片		0.005	0.10	0.64						0.24	Si 0.77	ICP	[21]
		铁怡厂	蒜粉		0.013	0.10	0.88						0.39	Si 0.48	ICP	[21]
24	广藿香	广州郊区石牌	粉末	1.12	1.38	7.8	498.6	59.6	0.68	0.38		15.1	19.4		ICP	[22]
		肇庆地区高要	粉末	0.98	0.51	11.3	373.7	42.3	0.44	0.82		6.9	17.1		ICP	[22]
		徐闻	粉末	0.73	0.63	5.2	251.3	51.2	0.42	0.55		3.7	12.3		ICP	[22]
		海南岛	粉末	1.38	1.21	4.9	328.9	40.7	0.51	0.93		4.3	15.4		ICP	[22]
25	大黄	陕西	药用部分	0.302	7.04	6.03		20.1		1.81			35.5	V 0.905, Cd 0.201, B 50.2, Se 2.82, Ge 1.01, Sn 11.8, Bi 0.201	ICP	[23]
		陕西	水煎液	0.083	1.52	0.900		5.88		1.03			8.45	V 0.283, Cd 0.067, B 8.12, Ge 0.083, Sn 2.95, Bi 0.033	ICP	[23]
		陕西	浸出液	0.110	2.00	1.19		7.78		1.37			11.2	V 0.374, Cd 0.088, B 10.7, Ge 0.110, Sn 3.90, Bi 0.044	ICP	[23]
26	大芸	新疆	药用部分	0.21	0.84	17.5	8.00	16.0					450	Se 0.055	AAS	[24]
27	大蓟	山东济宁	药用部分			10.54	994.8	48.47	0.793	1.821		107.0	17.20	Cd 0.353, V 3.063	ICP	[25]
28	大枣	湖北	药用部分	0.54			90.9	7.75				4.9		Si 1220, Be 0.01, Cd 0.23, V 0.66, Be 2.7, Se 0.1	ICP	[26]
29	山茱萸	浙江	药用部分		0	0.00	30.42	6.61	0.437	<0.95		9.987	8.60	Cd<0.26, V 1.005	ICP	[25]
30	山豆根	西安药材公司	药用部分		0.46	30.26	16.54	3.21				23.37	20.72		DEXRF	[27]
31	山萘	广西	药用部分			5.960	629.50	666.10					43.10		ICP	[28]

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
32	川芎	四川灌县	药用部分	0.48	0.86	18.6	362	72.8	0.31	2.04	2.12	15.1	21.8		ICP	[29]
		上海	药用部分	0.34	1.58	9.68	417	43.7	0.28	1.32	1.54	19.3	19.2		ICP	[29]
		四川北碚	药用部分	0.30	1.8			25.0		1.2	1.5			Se 0.02, Bi 0.015, Sb 0.015, Cd 0.11, Hg 0.040	AAS	[29]
		湖北利川	药用部分	0.480		9.62	412.6	37.95		1.760		24.7	18.20	I 0.470, Se 0.035, V 0.860, Cd 0.180, Al 624.6	ICP	[30]
		西安药材公司	药用部分		0.83	13.38	16.65	1.83				6.77	12.16		DEXRF	[27]
33	川乌	四川安县	药用部分	0.39	1.66	8.96	314	22.8	0.25	1.27	1.18	8.92	18.8		ICP	[29]
		湖北	药用部分	0.51	2.30	15.3	447	26.4	0.98	1.86	1.87	60.4	27.3		ICP	[29]
		四川江油	药用部分	0.39	1.8			20.5		1.6	0.88			Se 0.020, Bi 0.020, Sb 0.040, Cd 0.21, Hg 0.040	AAS	[31]
		四川巫溪	药用部分	0.24	1.7			16.6		0.39	0.75			Se 0.015, Bi 0.015, Sb 0.010, Cd 0.05, Hg 0.024	AAS	[31]
		四川汉中	药用部分	0.58	1.3			63.3		0.96	0.75			Se 0.020, Bi 0.030, Sb 0.040, Cd 0.16, Hg 0.019	AAS	[31]
34	土茯苓	湖北通山	药用部分			3.80	769.30	30.98					15.20		ICP	[28]
35	小茴香	甘肃	药用部分			38.50	545.50	46.47					29.00		ICP	[28]
36	川楝子	四川宜宾	药用部分			2.90	90.92	8.52					12.90		ICP	[28]
37	三七参	市售		<0.5		6.3	209	8.25	1.18	1.72			1.3	As 0.00, V 1.8, Sn 0.00, F 2.3	AAS	[32]
38	川白芷	市售	药用部分											As 1.38, Hg 0.18	AAS	[1]
39	川扑	广东	药用部分	N.D	0.30	8.2	100	192		0.22		45.1	1.5		AAS	[1]
40	川木香	湖南	药用部分	0.03	0.18	9.2	60	9.69		0.23		16.27	16.2	V 0.217	AAS	[10]
41	川贝母	山西	药用部分			3.9	161.1	15.9		4.6			19.4		AAS	[16]
42	川贝	四川	药用部分		4.5	2.4	52.8	10.6				9.5	12.2		DEXRF	[15]
		广东	药用部分	N.D	0.20	2.3	140	11.5		N.D		7.5	6.6		AAS	[1]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
43	三棱	广东	药用部分	0.68	0.42	6.0	370	32.7		N.D		N.D	84.3		AAS	[1]
		浙江	药用部分		3.4	2.6	80.7	142.7		1.5		7.8	10.3		DEXRF	[15]
44	三七	市售	根			13.7	185.9	51.7					27		AAS	[1]
45	女贞子	湖南	果	0.19	0.27	10.5	137	24.23	0.013	2.31		12.11	21.5	Ba 6.05	AAS	[10]
		华北	果	0.69	0.61	12.22	112.09	33.39		0.93	0.92		26.21	Cd 0.22, Li 6.20	AAS	[2]
		市售	果		11	10.2	476	31	2.24	13.8		11.4	25	B 9.4, Ba 16.4	AAS	[34]
46	千里光	贵阳				10.67		37.65					39.97	Se 0.001	AAS	[35]
		市售				13.10		38.41					46.09	Se 0.001	AAS	[13]
47	干姜	浙江			10.1	5.7	151.7	549.8				13.3	12.4		DEXRF	[15]
48	马兜铃	河北			14.4	13.6	167.8	22.5		4.2		18.2	27.7		DEXRF	[15]
		山西			4.0	23.0	210.0	27.0		1.4			54.0		AAS	[16]
49	小蓟	北京		0.23		9.10		10.25					27.02	Se N.D	AAS	[12]

四　画

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
50	丹参	山西	药用部分	<0.5	6.22	15.52	599.85	65.19	4.30	1.57			38.96		ICP	[20]
		湖南	药用部分	<0.5	8.01	15.97	1 296.87	64.14	5.79	2.51			40.32		ICP	[20]
		湖南	药用部分	0.49	1.57	8.1	555	54.47	0.022	2.12		49.71	11.3		AAS, ICP	[10]
			根	0.89	1.44	13.71	387.9	72.49		2.07	15.68		26.11	Cd 0.35, Li 9.48, V 4.31	AAS	[1]
		湖北随县	药用部分	0.95		51.80		52.67		1.86		43.30	29.90	Cd 0.40, I 0.05 Si 7 170.0, Be 0.12 Al 2 181.0, Se 0.068, V 2.80	ICP	[26] [30]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
51	五倍子	山西	种子		8.6	1.9	157.2	4.8		0.0			11.5		AAS	[16]
52	五加皮	山西	皮		0.9	2.9	355.2	40.6		19.8			15.1		AAS	[16]
53	五味子	药店	果子	0.189	1.822	21.78		78.80			2.89	1.56	21.7	Cd 0.007, Se 0.083	ICP	[36]
		东北	果子		4.19	4.25	84.01	39.00		0.98					AAS	[3]
		市售	果子			42.5	664						92.6		AAS	[37]
		贵阳市中药饮片厂	药用部分	0.075		0.979	57.93	11.82					2.578		AAS	[6]
54	牛蒡子		果实	0.08		13	100	41		1.6	0.25		30	Cd 0.12, Hg 0.019	AAS	[1]
		山西			4.9	14.9	130.9	20.9		14.9			33.7		AAS	[16]
		湖北长阳				22.30	568.60	31.75					32.50		AAS	[16]
55	木瓜	湖南	果	0.42	0.30	9.6	66	5.03	0.11	0.44		9.92	12.4	Ba 9.92	ICP	[10]
56	木蝴蝶					N.D	500	1.2			6.3		12.2	Mg 330	ICP	[18]
57	木别子					6.8	5.9	17.2					16.6		AAS	[1]
58	火麻仁	广东		0.88	0.51	21.9	170	141		3.75		N.D	81.4	Mg 1500	AAS	[1]
59	天花粉				8.8	0.0	193.1	9.8		27.4			32.9		AAS	[16]
60	元胡	山西	药用部分		2.9	0.0	10.0	20.9		16.8			13.6		AAS	[16]
61	水蛭	山西	药用部分		7.9	12.8	293.7	21.7		23.7			228.8		AAS	[16]
62	升麻	广东	药用部分	1.49	1.23	14.4	149	66.5		1.69		9.9	18.9	Mg 135	AAS	[1]
		市售	根茎		1.1	5.9	620	43.2		1.0			9.3	Cd 0.17	AAS	[1]
		辽宁	药用部分					79.77					12.70		AAS	[17]
		沈阳	药用部分		1.23	14.46	149.88	59.77		1.69			12.10		AAS	[7]
		辽宁	药用部分			18.40	741.40	79.77					12.70		ICP	[26] [30]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
63	王不留行		果实	0.395	8.02	9.83	500	67.58	0.315	1.10	1.59	51.78	77.23	Al 200, As < 0.016, B 5.39, Ba 51.93, Cd 0.223, Li 2.44, V 0.54	AAS	[1]
64	巴戟天	市售	根		0.0	1.9	106.7	159.1		26.7			38.9		AAS	[16]
65	冈朵夯	西藏		5.98	6.105	13.07	1 857.1	59.54	6.38	4.23	19.67	42.64	21.28	As 130.63, B 29.61, Cd 1.145, Se 65.66, Sn 33.59, V 1.310	ICP	[38]
66	火把果	贵阳	果实	2	0.6	4	88	15		4	4		16	Cd 0.4, Mg 1800	AAS	[39]
67	勾藤		带钩茎	0.04	1.52	9.20	161	11.20	0.169	2.70		4.44	12.5	Ba 5.67, Sn 0.59	AAS	[1]
68	贝母		球茎	0.07		2.1	54	8.8		1.70	0.34		16	Cd 0.31, Hg 0.014	AAS	[1]
		浙江			10.8	1.9	72.6	11.6		12.8			24.1		AAS	[16]
		四川康定	药用部分	0.15	1.1			6.5		0.34	0.63			Se 0.015, Bi 0.015, Sb 0.020, Cd 0.03, Hg 0.019	AAS	[16]
		四川红原	药用部分	0.23	1.2			8.8		0.60	<0.25			Se 0.015, Bi 0.015, Sb 0.020, Cd <0.05, Hg 0.019	AAS	[16]
69	六月雪	北京	药用部分	0.71		8.26		126.53					32.68	Se N.D	AAS	[12]
70	车前子	北京	药用部分	0.75		18.82		6.18					71.20	Se N.D	AAS	[12]
		广东	果子	0.83	0.35	28.1	150	46.4		1.40		N.D	57.4		AAS	[1]
		车前子	湖北恩施			12.60	174.90	44.92					49.50		ICP	[26]
71	巴戟天	湖北恩施	药用部位	0.960		57.80	472.60	48.02		0.590		30.00	8.40	Br 4.20, V 0.560, Cd 0.100, Se 0.029, I 0.310, Al 1037.00, Be 0.060	AAS	[40]
		广东德庆县	根	1.57	0.86	7.85	253.3	479.8		1.48	10.8		25.8		AAS	[41]
		广东德庆县	茎	1.64	1.24	17.65	478.2	652.5		6.54	12.2		54.5		AAS	[41]
		广东德庆县	叶	1.97	2.21	26.15	624.7	2 028.9		8.52	18.1		64.8		AAS	[41]
		广东德庆县	根皮	0.82	0.43	7.8	201.0	355.0		0.79	5.6		15.5		AAS	[41]
		广东德庆县	木心	0.38	0.30	6.8	116.0	136.2		0.62	14.1		10.8		AAS	[41]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
72	毛蚶	青岛	药用贝壳	1.12	10.41	13.54	8 752	298.7				10 004.8	87.76	Al 4687, Ba 75.4, Mg 1082	ICP	[42]
73	木通	吉林	药用部分			3.43	13.99	8.52					15.20		ICP	[26][30]
74	天南星	湖北宜昌	药用部分			4.03	48.96	22.46				22.80			ICP	[26][30]
75	双边栝楼	四川峨眉	药用部分	3.43	3.53	22.3	175	19.2		3.48	20.0		13.9	Nb 24.2, Ti 10.7, Ba 12.6, Cd 5.67, Al 190	ICP	[33]
76	王瓜	江苏武进	药用部分	3.58	5.18	34.7	270	25.8		4.84	15.1		26.5	Nb 16.7, Ti 9.44, Ba 49.8, Cd 3.39, Al 15.1	ICP	[33]
77	文蛤	青岛	药用贝壳	0.22	12.84	6.96	2 416	64.8				951.7	25.92	Al 1179, Ba 55.3, Mg 369	ICP	[42]
78	天麻	四川巫山	药用部分	0.15	0.5			19.8		0.16	0.50			Se 0.04, Bi 0.020, Sb 0.015, Cd 0.34, Hg 0.014	AAS	[31]
		四川南坪	药用部分	0.10	0.5			3.4		0.25	0.38			Se 0.031, Bi 0.010, Sb 0.020, Cd 0.050	AAS	[31]
		四川汉宁	药用部分	0.18	1.1			17.5		<0.25	0.38			Se 0.032, Bi 0.076, Sb 0.020, Cd 0.09, Hg 0.024	AAS	[31]
		贵州大方野生	药用部分	15.9	4.8	193		565	2.6				519	Li 50, Rb 814	AAS	[43]
		贵州大冲家种	药用部分	4.6	3.4	168		1 425	1.4				614	Li 71, Rb 525	AAS	[43]
79	牛膝	四川金口河	药用部分	0.25	0.97	5.72	324	86.4	0.41	2.28	2.54	15.8	24.8		ICP	[29]
		云南	药用部分	0.51	0.64	3.68	56.3	58.3	0.46	1.86	1.45	13.2	22.4		ICP	[29]
		市售	根	1.395	10.36	27.33	700	91.68	0.485	2.38	4.02	53.30	32.38	Al 1200, As<0.016, B 20.98 Ba 5.92, Cd 0.125, Li 189.3, V 2.06	AAS	[4]
		河北	根	7.68	2.64	3.22	440.25	130.87	0.73	12.53	8.41		80.86	Cd 4.70	AAS	[23]
		河南	根	6.47	1.52	3.57	218.08	170.87	0.80	15.31	11.32		63.36	Cd 7.00	AAS	[23]
		市售	药用部分	6.52	1.12	3.69	294.68	121.87	1.05	14.07	17.27		62.04	Cd 4.15	AAS	[23]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
80	木香	四川小金	药用部分	0.25	0.89	9.22	163	41.6	0.38	2.57	1.85	31.8	21.8		ICP	[29]
		山西	药用部分	0.35	0.86	7.18	231	48.8	0.89	0.85	0.83	52.3	19.3		ICP	[29]
		广东	药用部分	3.10	0.18	24.0	310	37.0		15.0		37.0	20.0	Ba 5.67, Sn 0.59	AAS	[4]
81	太子参	市售	药用部分			25.0							48.0		AAS	[26]
		浙江	药用部分		11.6	5.5	518.8	74.3		7.4		13.4	20.9		DEXRF	[32]
		山东	药用部分	1.18		29.7	510.6	95.26		0.95		12.0	22.6	Si 3618, Al 878.6, Be 0.04, Cd 0.19, V 1.10, Ba 28.0, Se 0.04, I 0.160	ICP	[26][30]
82	甘草	市售	药用部分			37.0							19.0		AAS	[14]
		北京	药用部分			4.9	108.8						9.97		AAS	[37]
		北京	药用部分	N.D		9.20		101.95					11.53	Se N.D	AAS	[12]
		东北	药用部分		10.3	14.0	251.4	17.8		3.6		664.5	21.8		DEXRF	[15]
		市售	根	0.18		9.2	240	15		2.5	0.53		9.2	Cd 0.006, Hg 0.015	AAS	[1]
		市售	根	0.49	0.22	5.32	880.0	28.82		1.20	6.08		13.01	Cd 0.48, Li 50.0	AAS	[1]
		新疆	根	0.24	0.37	12.5		16.8					37.5	Se 0.21	AAS	[24]
		湖北	根	0.75			216.8	15.49				316.1		Si1450, Al 210.0, Be 0.02, Cd 0.36, V 0.75, Ba 3.6, Se 0.48	ICP	[30]
83	白芍	贵阳	药用部分	0.091		0.368	7.264	1.218					2.760		AAS	[6]
		安徽	药用部分	0.150		6.230	6.99	6.97		0.49		53.40	16.10	Se 0.019, Cd 0.007, I 0.160, V 0.150, Ba 10.80, F 27.00, Be 0.02	ICP	[26][30]
		市售	根	0.06		5.7	27	21		2.0	0.53		24	Cd 0.31, Hg 0.025	AAS	[1]
		市售	根			8.7	48	22.4		2.2	0.4		23.3	Cd 0.39	AAS	[1]
					4.8	27	208	56	1.5	15.6	3	18	37	Al 526, B 18, Ba 8.8, Se 0.03	ICP AAS	[10]

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
84	白术	市售	根茎	0.49	0.44	10.54	106.76	43.11		1.36	2.11		19.51	Cd 0.30, Li 8.96	AAS	[2]
					1.4	14.9	210	50.1		2.7	0.1		64.2	Cd 0.32	AAS	[1]
		湖北	药用部	0.15		16.0	237.8	34.08		0.79		35.1	33.4	Si 3879, Al 354.6, Be 0.02, V 0.15, Ba 40.2, Se 0.05, Cd 0.45	ICP	[26][30]
85	白芷	四川遂宁	药用部分	0.22	1.15	11.9	468	22.4	0.44	1.41	1.48	24.9	18.9		ICP	[29]
		山西	药用部分	0.45	2.41	26.1	513	40.7	0.42	1.23	1.98	23.6	85.3		ICP	[29]
		四川	药用部分			11.70	489.60	34.08					24.10		ICP	[28]
		市售	根	0.18		4.7	540	45		2.1	0.49		18	Cd 0.047, Hg 0.021	AAS	[1]
86	白椿花	市售	花		2.3	7.2	1.700	32.4		3.1			29.1		AAS	[16]
87	白芥子	山西			8.0	8.0	225.0	26.0		0.5			53.5		AAS	[1]
88	白茅根	山西			4.3	4.4	767.5	2.9		3.8			15.0		AAS	[16]
89	白屈菜		全草			11.4	570	112		1.2	0.8		47.9		AAS	[1]
90	白花蛇舌草	山西			0.9	25.5	563.5	111.9		20.6			12.5		AAS	[16]
91	白毛藤	福建	全草	3.56		15.10	137.65	156.0		5.89			41.02	Cd 2.65	AAS	[13]

五 画

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
92	仙灵脾	山西			3.1	4.3	270.7	9.3		7.1			10.7		AAS	[16]
		湖南		0.11	3.05	13.8	723	247.80	0.565	3.19	0.98	11.78	11.2	Ba 39.27	ICP	[10]
93	石膏		药用部			4.0							12.5		AAS	[14]
94	玉米须	湖南	须	0.20	1.30	6.4	617	26.55		1.97	0.99	24.33	34.4	Ba 67.27	ICP	[10]
95	玉竹	山西	根茎		0.0	4.0	370.0	24.5		0.4			20.6		AAS	[16]
		广东		0.54	0.68	7.69	850	38.3		N.D		0.8	18.2		AAS	[1]
96	半边莲	山西	药用部分		4.9	16.9	1310.9	4.9					42.9		AAS	[16]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
97	半枝莲	山西	药用部分		16.6	6.8	867.2	59.7		12.7			28.5		AAS	[16]
98	半夏	湖南	药用部分		3.50	1.8	46	27.32	0.017	1.11	0.46	24.56	10.5		ICP	[10]
		山东	药用部分			3.0		9.2							AAS	[19]
		浙江	药用部分		10.2	4.2	60.0	21.3		4.0		19.7	15.0		DEXRF	[15]
99	生地	山西	药用部分		0.0	3.0	410.0	0.5		2.2			13.1		AAS	[16]
		河南	药用部分	0.737	1.825	7.04		38.9			1.42	2.52	9.6	Cd 0.016, Se 0.692	ICP	[36]
		广东	药用部分			5	240	58					30	Mg 1300	AAS	[1]
		华北	药用部分	0.9		8.46		69.84		1.31	0.51		16.06	Al 100.30, As 0.71, B 2.98	AAS	[2]
100	生晒参	辽宁	药用部分	0.29	0.94	6.70	217.5	31.05	0.85	1.15	2.49	50.88	19.12	Be 0.01, Bi 0.05, Cd 0.077, Ce 1.25, F 7.17, Ga 1.33, La 0.73, Li 1.08, Sb 0.007, Sc 0.02, Se 0.34, Si 236.8, Sn 0.11, Ti 4.99, Y 0.74	ISP	[44]
101	生地黄	湖南	药用部分	0.139	1.09	3.5	397	4.60		0.75	0.39	9.92	5.1	Ba 4.96, V 0.594	ICP	[10]
102	玄参	湖南	药用部分	0.09		7.4	211	37.45	0.02	0.31			12.4	V 0.11	ICP	[10]
		华北	根	0.49	1.26	11.30	411.4	238.69		0.98	2.27		25.05	Cd 0.06, Li 6.24	AAS	[2]
		市售	根	0.45	0.50	8.4	390	25.0		1.10		22.0	10.3		AAS	[1]
		市售	根	0.49	1.26	11.30	411.4	236.69			2.27		25.05	Ba 0.98, Cd 0.26, Li 6.24	AAS	[1]
103	龙骨	湖南		4.79	66.11	11.0	5 870	282.05		44.71		143.71	28.7	Ba 143.83, V 7.192	ICP	[10]
104	龙胆	北京		0.78		6.02		139.52					36.86	Se N.D	AAS	[12]
105	石斛	广东			3	3.35	71.40	12.68	11.16	1.78	7.20	3.30	18.38	Al 615.80, Ba 3.73, Cd 0.038, Ti 1.80, V 0.30	AAS	[1]
106	田七	广东				5	87	340						Mg 2250	AAS	[1]
107	汉防已	市售				0.9	146.1	7.9					9.9		AAS	[16]
108	艾叶	市售			1.1	18.7	2 460	121				20.7	55.1		AAS	[1]
109	冬虫夏草	四川		0.34	3.03	14.75	852.12	34.62		0.85	1.21	3.69	102.88		ICP	[45]
110	冬花	广东		2.23	2.63	23.6	342	76.6		4.43		11.6	24.7		AAS	[1]
111	白桃花桉	广东	叶			25.0	0.30				14.0		23.0		AAS	[17]
112	石决明	—				15.0							14.0		AAS	[14]
		山东烟台	药用部			2.316	26.23	4.75	0.190	<0.93		850.5	7.53	Cd<0.25, V 0.822	ICP	[25]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
113	玄胡	浙江	药用部分			8.86	181.80	27.88					19.80		ICP	[28]
114	玉米丝	山东枣庄	药用部分			12.92	114.9	13.33	1.327	1.295		19.45	89.17	Cd<0.21, V 0.806	AAS	[25]
115	仙鹤草	西安市药材公司	药用部分		1.08	28.91	13.32	4.08				5.98	22.24		DEXRF	[27]
116	龙眼肉	市售		0.69			146.9	7.75				5.6		Si 1220, Al 70.0, Be 0.02, Cd 0.34, V 0.91, Ba 8.2, Se 0.02	ICP	[26][30]
117	仙茅	四川		1.84		42.60	1 888.0	154.90		2.06		22.10	76.30	Se 0.079, V 2.350, I 0.190	ICP	[40]
118	北柴胡	沈阳			3.90	5.22	722.56	3.73		5.50			34.52		AAS	[7]
119	北沙参	沈阳			0.91	12.95	480.25	69.77		5.98			130.02		AAS	[7]
120	北条参	广东				9.120	139.90	10.07					13.90		ICP	[26]
121	生附子	江西				2.99	6.99	6.20					20.10		ICP	[26]
122	生半夏	襄阳				3.93	118.90	9.29					19.00		ICP	[26]
123	白花蛇舌草	江西				10.30	1 574.0	364.00					71.40		ICP	[26]
124	白木耳	湖北远安				9.25	34.97	24.78					15.20		ICP	[26]

六　画

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
125	鸡子黄	贵阳市中药饮片厂	药用部分	0.179		1.089	51.33	0.711					25.120		AAS	[6]
126	红参	武汉市药材公司	药用部分	0.41			97.9	30.98				22.7		Si 1500, Al 230.0, Be 0.02, Cd 0.29, V 0.48, Ba 49.2, Se 0.01	ICP	[26][30]
		山西五台县	药用部分	<0.5		5.2	88	13.2	0.27	0.36			0.61	As 0.40, V 1.2, Sn 0.0, F 0.0	AAS	[32]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g) Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn		分析方法	文献
127	大子栝楼	湖北蒲圻	子	1.06	4.25	28.6	47.9	22.9		1.64	7.05		37.6	B 4.44, Ti 0.09, Ba 2.17, Cd 1.74	ICP	[33]
		广西百色	子	0.37	2.62	30.7	51.5	31.6		1.68	4.13		42.8	B 4.86, Ti 1.18, Ba 1.14, Cd 1.38	ICP	[33]
		浙江杭州	子	1.04	3.63	42.2	64.8			1.99	5.37		29.2	B 4.87, Ti 0.99, Ba 2.14, Cd 3.78	ICP	[33]
128	关黄柏	沈阳	子		7.93	10.91	298.29	20.77		4.94			17.82		ICP	[6]
129	西洋参	山西药材公司	子	<0.5		3.2	104	25.6	0.464	0.36			3.0	As 0.00, V 0.8, Sn 0.00, F 0.95	AAS	[32]
130	红蛋休	湖北	子			7.24	384.70	60.41					12.30		ICP	[26] [30]
131	地肤子	湖北襄阳	子			325.0	4 966.0	100.70					46.20		ICP	[26] [30]
132	肉桂子	广西桂平	子			21.40	216.80	495.70					20.70		ICP	[26] [30]
133	红豆蔻	广西	子			81.60	265.80	929.40					48.40		ICP	[26] [30]
134	连翘	湖南	药用部分		0.98	6.5	71	50.00		0.93		19.01	9.7	Ba 20.32, V 0.58	ICP	[10]
		广东	果	0.68	0.59	14.4	680	68.6		0.44		5.0	13.1		AAS	[1]
		市售	果	0.42	0.65	10.7	146.87	106.5		1.48	1.30		12.5	Cd 0.16, Li 24.6	AAS	[1]
		浙江			4.1	5.4	65.5	20.4		1.6		8.1	13.4		DEXRF	[15]
135	延胡索			1.1		2.4	160	12		5.7	0.32		42	Cd 0.090, Hg 0.022	AAS	[1]
						5.1	73	24.0		0.6			29.8	Cd 0.21	AAS	[1]
136	当归	甘肃	药用部分	0.60		32.10	360.30	34.86		1.19		18.70	22.50	Be 0.06, Se 0.019, Al 1662.00, V 2.180, I 0.340	ICP	[26] [30]
		湖南		0.23	1.03	10.3	749	12.10	0.041	1.01	0.29	14.51	16.3	Ba 5.80	ICP	[10]
		华北		0.78	1.70	9.79	387.9	58.30		1.48	3.04		25.13	Cd 0.28, Li 5.33	AAS	[2]
		广东				9	500	56					135	Mg 3000	AAS	[1]
						7.8	860	105		1.9			37.9		AAS	[1]
		山东				8.5		61.0							AAS	[19]
		甘肃	根			10.0	5.34	20.0		1.11			111.0		AAS	[1]
		甘肃	叶			0.50	5.92	35.25		1.00			61.25		AAS	[1]
		甘肃	籽			15.0	1.67	23.75		31.25			62.00		AAS	[1]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
137	肉桂	湖南	药用部分		2.69	8.1	123	147.93	0.39	1.29	1.62	68.5	5.8	Ba 97.08	ICP	[10]
		市售	皮	0.74	0:61	6.96	725.4	235.1		1.59	3.92		15.86	Cd 0.52, Li 9.43	AAS	[1]
		市售	皮	0.69		4.6	240	620		2.7	1.8		4.8	Cd 0.14, Hg 0.015	AAS	[1]
		北京		N.D		3.88		286					9.19	Se N.D	AAS'	[12]
		广西			6.9	3.8	45.6	75.7		1.0		36.1	5.0		DEXRF	[15]
138	地骨皮	湖南	根皮	1.51	6.95	15.2	402	71.12	0.035	5.65		428.7	22.0	Ba 70.33	ICP	[10]
		市售	根皮		0.9	17.8	542.2	28.6		18.8			14.8		AAS	[16]
139	地柏枝	北京		0.71		8.75		28.6					63.21	Se N.D	AAS	[12]
140	地榆	山西			4.9	4.9	468.6	17.6		0.0			24.4		AAS	[16]
141	地丁	华北		2.68	4.49	19.07	763.91	301.11		4.59	4.05		50.69	Cd 1.31, Li 30.64	AAS	[2]
142	地龙	山西	身体		11.1	20.4	1 535.8	79.8		15.3			287.1		AAS	[16]
		湖南	身体	11.62	3.97	7.7	1 530	40.26	0.010	2.81	2.32	38.72	159		ICP	[10]
143	地菜子	湖南	全草	0.85	3.94	8.9	1 618	16.07	0.16	2.43	0.52	31.12	36.3	V 4.13	ICP	[10]
		湖北	药用部分	0.30			440.6	9.29				9.8		Si 5179, Al 852.2, Be 0.04, Cd 0.10, V 1.18, Ba 6.9, Se 0.55	ICP	[26]
144	地黄	北京				4.8	438						11.1		AAS	[37]
						3.0	410	2.5		2.2			13.1		AAS	[1]
				0.79	4.06	8.46		69.84		1.31	0.51		16.0	Cd 2.06, Li 18.4	AAS	[1]
145	灰毡毛忍冬	湖南			0.44	22.0	262.4	409.6	0.023	0.15	3.6	17.6	85.8	Ba 280.7, Ti 5.8	ICP	[46]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
146	血竭	市售		N.D	7.07	6.07	1 396.08	256.8	4.85	0.33			46.22		ICP	[20]
147	红花	新疆	药用部分	1.56	0.70	21.3	0.004	108					75.0	Se 0.25	AAS	[24]
		河南	药用部分			27.50	482.60	20.14					48.60		ICP	[26] [30]
		湖南	花	<0.5	11.99	32.53	4 655.2	114.08	12.82	1.85			90.41		ICP	[20]
		华北	花	2.74	5.68	10.93	3 154			6.17	5.48		47.52	Cd 0.66, Li 27.58	AAS	[2]
		市售	花	0.49		19	2 400	53		5.4	2.1		34	Cd 0.046, Hg 0.017	AAS	[1]
		浙江			11.2	11.2	502.2	42.1				50.5	19.5		DEXRF	[17]
148	芍药	市售				8.7	48	22.4		2.2	0.4		23.3	Cd 0.39	AAS	[1]
149	金蝎	湖南				141.5	166	16.30	0.30			18.13	219.0		ICP	[10]
		山西			8.8	153.2	511.2	20.5		18.3			292.6		AAS	[16]
150	决明子	市售	种子	0.16		6.1	180	16		6.0	<0.001		35	Cd 0.034, Hg 0.018	AAS	[1]
		贵州	种子			6.99		128.38					33.75	Se<0.001	ICP	[35]
		市售				15	1 300	42					41		AAS	[1]
		山西			0.0	1.9	163.9	12.9		29.9			22.9		AAS	[16]
151	老鹳草			0.30		9.7	250	48		2.9	0.50		30	Cd 0.042, Hg 0.025	AAS	[1]
						14.6	718	144		2.9	1.0		215	Cd 0.50	AAS	[1]
152	机合率	西藏		0	1.94	8.16	161.08	21.17	2.34	1.05	2.23	3.48	4.38	As 19.22, B 20.11, Cd 0.40, Se 14.76, Sn 7.48, V 0.04	ICP	[1]
153	江才尔	西藏		0	2.445	8.74	543.63	24.50	4.55	1.86	7.10	39.98	10.93	As 47.18, B 23.01, Cd 0.465, Se 30.91, Sn 16.51, V 1.41	ICP	[1]
154	吉子码保	西藏		2.89	9.14	17.73	1 188.53	38.54	8.34	6.22	16.60	35.28	41.7	As 77.68, B 36.66, Cd 0.91, Se 51.64, Sn 26.57, V 2.86	ICP	[1]

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
155	防己	湖南	根茎		2.03	5.2	71	4.06	0.10	0.08		19.18	9.6	Ba 9.08, V 0.31	ICP	[10]
					6.8	0.9	146.1	9.7		2.1			9.9		AAS	[1]
				0.1		13	95	20		3.2	1.10		17	Cd 0.014, Hg 0.023	AAS	[1]
156	防风	市售	根	0.70	1.22	11.0	199	58.21		2.07		41.8	30.4		ICP	[10]
						15	820	70					26		AAS	[1]
						3.6	47						8.3		AAS	[1]
157	鸡血藤	湖南	藤	1.97	0.25	5.7	87	67.53		2.96	0.37	18.41	9.5	Ba 24.63, V 0.063	ICP	[10]
		北京				2.7	31.0						10		AAS	[37]
		广东				4.3	211.2	165.2					18.0		AAS	[1]
158	忍冬	湖南	茎		0.3	17.1	60.1	125.6	0.054	0.04			22.9	Ba 514.2, Ti 3.8, V 0.06	ICP	[46]
			叶		2.8	8.7	76.8	585.5		0.2	2.04	92.9	16.9	Ba 483.0, Ti 1.8	ICP	[46]
			花蕾		0.35	17.3	121.6	381	0.243			120.4	38.2	Ba 40.6, Ti 1.0	ICP	[46]
			开放花		1.1	11.7	103.2	253	0.071			126.3	22.95	Ba 53.3, Ti 4.3	ICP	[46]
159	忍冬藤	市售	茎、叶	0.25		7.9	240	62		5.9	2.6		13	Cd 0.38, Hg 0.041	AAS	[1]
		山西	茎、叶		12.0	10.6	203.6	4.2		8.6			16.4		AAS	[16]
160	鸡血苻	广东				5	137	240					210		AAS	[1]
161	灵芝	华北		0.77	0.99	8.66	383.66	90.01		0.49	2.27		26.84	Cd 0.49, Li 3.66	AAS	[2]
162	诃子	山西	果实		0.0	3.0	140	5.6		0.3			12.0		AAS	[16]
163	补骨脂	华北		0.42	0.76	13.07	221.97	41.62		0.94	0.63		30.70	Cd 0.22, Li 7.20	AAS	[2]
		山西			0.0	12.8	290.7	14.8		32.5			30.6		AAS	[16]
		广东		0.34	0.42	20.2	80	21.0		2.50		N.D	42.2		AAS	[1]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
164	赤芍	吉林		0.5	1.57	8.43	243.17	25.24	1.85	1.12			33.15		ICP AAS	[20]
		湖南		0.5	2.00	5.98	205.39	13.69	1.67	0.83			36.48		ICP AAS	[20]
		内蒙			16.9	10.2	135.9	24.0				260.8	16.8		DEXRF	[15]
		广东		1.35	0.72	11.5	280	12.1		3.38		129	32.7		AAS	[1]
165	何首乌	北京		0.17		1.85		7.42					28.81	Sc N.D	AAS	[12]
166	没药	市售	树脂	3.00	49.75	20.30	7 000	105.1	0.188	10.45	1.39	84.38	11.64	Al 810, As<0.016, B 0.70 Ba 35.57, Cd <0.001, Li 61.08 V 10.22	AAS	[1]
167	牡蛎					6.1			1.4				11.8		AAS	[37]
168	牡丹皮	市售	皮			N.D	34.0	0.5			9.0		5.0	Mg 140	ICP	[37]
		湖南	皮	0.29	1.73	5.4	420	46.38	0.048	3.78	0.20	0.10	9.0	Ba 5.95	ICP AAS	[10]
		市售		0.32		7.1	180	32		3.4	0.66		16	Cd 0.14, Hg 0.009	AAS	[1]
169	杜仲	广东		0.53	0.50	30.6	820	145		0.81		31.5	22.1		AAS	[1]
		湖南		0.22	1.49	4.6	411	10.94	0.155	2.71	2.19	109.46	6.0	Ba 22.43	ICP AAS	[10]
170	谷精	市售	草		2.5	13.4	150	88	1.68	2.64	32	5.1	35	Al 190, B 24, Ba 4.2, Se 0.03	AAS	[1]
171	苍耳子	山西	果实		0.0	5.8	43.5	8.7		22.2			18.8		AAS	[16]
172	苍术		根茎	0.23		8.2	170	31		5.3	1.7		27	Cd 0.21, Hg 0.006	AAS	[1]
						12	290	39					33	Mg 790		
173	杭菊花						7.50	91.4					25.7		AAS	[35]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
174	杏仁	山西			4.5	7.9	118.3	0.0		3.3			41.1		AAS	[16]
		湖南		0.11		13.6	155.6	14.2	0.43			21.01	12.5	Ba 4.20, Sn 0.63	ICP	[10]
		武汉	肉	0.15	0.4	10.60	125.00	7.75		0.20		7.92	38.40	Al 84.69, Ba 6.13, Br 2.20, Cd 0.10, F 1.70, V 0.15	ICP	[48]
		武汉	皮	0.53	0.60	11.66	108.08	29.45		0.22		27.12	54.48	Al 95.56, Ba 9.87, Br 2.39, Cd 0.133, F 3.028, V 0.613	ICP	[48]
175	附子	四川			9.5	5.7	73.3	8.9				486.5	25.3		DEXRF	[15]
176	芡实	市售	种子			10.3	12	52.3	0.02				27.3		AAS	[1]
177	皂刺	山西			9.0	2.0	266.7	23.1		22.1			9.1		AAS	[1]
178	辛夷花	市售	花	0.05		17	150	26		1.8	1.0		37	Cd 0.028, Hg 0.022	AAS	[1]
		湖南	花			20.8	93.6	43.2	0.32	31.3	0.26	8.80	20.9	Ba 8.80	ICP	[10]
179	麦冬	四川			2.27	1.20	65.55	18.26		5.99					AAS	[3]
		山东				1.80		5.0							AAS	[19]
		广东		0.81	0.47	2.9	250	27.4		0.44		5.5	28.3		AAS	[1]
		山西		0.254	0.725	2.48		15.10					5.80	Cd 0.041, Se 0.132	ICP	[34]
180	麦门冬	北京		0.52		4.97		14.45					6.80	Se N.D	ICP	[12]
181	麦饭石	阜新	石头		6.4	23.16	32 740	542	0.53	4.36		397	45.3	F 515, Se 0.024, Sn 2.58, V 82.3	ICP	[49]
					32	4.81	30 856	542	2.00	1.20		450	80.0	F 628, Se 0.03, Sn 0.50, V 130	ICP	[49]
182	花生红衣	山西			5.9	59.5	111.2	128.7		14.6		19.96	48.9		AAS	[16]
183	苏罗朵保	西藏		0	2.83	2.46	586.65	20.73	4.975	2.54	7.58		15.73	As 46.00, B 31.38, Cd 0.625, Se 32.20, SN 16.48, V 1.00	ICP	[42]
184	吴茱萸	市售	果			13.9	23	64.9					17.2		AAS	[1]
		湖南			0.53	13.3	171	243.33	0.022	1.25	0.87	30.29	14.5	Ba 86.55	ICP	[10]
185	沙参	市售	根		0.9	12.9	480	69.7		5.9			130	Cd 0.22	AAS	[1]
186	芦荟		叶	0.14		8.9	680	20		0.37	3.0		80	Cd 0.026, Hg<0.001	AAS	[1]
187	佛手	广东		0.47	0.47	5.3	260	16.3		N.D		4.7	11.5		AAS	[1]
188	佛手花	广东		4.10	0.20	11.0	260	36.0		1.60		6.5	20.0		AAS	[1]
189	苏子	江苏			3.9	7.0	90.2	13.5		1.8		12.4	18.5		DEXRF	[15]
190	怀牛夕	湖南			1.98	4.4	231	27.36	0.61	0.18		3.07	6.3	V 0.31	ICP	[10]
191	沉香	北京		0.07		3.32		229.86					31.76	Se N.D	AAS	[12]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
192	赤首乌 何首乌 白首乌	泰山	块根	0.08	0.03	7.08	58.4	7.17	2.04	1.19			22.5	Cd 0.21	AAS	[47]
		泰山	块根	0.02	0.36	6.14	41.52	4.58	1.11	0.89			17.28	Cd 0.01	AAS	[47]
		湖北	块根	0.72			104.9	23.24				25.3		Si 840, Al 130.0, Be 0.04, Cd 0.43, V 0.74, Ba 37.2, Se 0.02	ICP	[26] [30]
		陕西	块根	0.400	6.61	5.60		12.1		5.00			33.5	V 1.00, Cd 0.500, B 27.6, Sn 8.41, Bi 0.200, Se 2.40	ICP	[23]
193	辛夷花	湖北利川	药用部分			15.40	146.90	55.34					30.70		ICP	[26]
194	小花吴茱萸	贵州	药用部分	0.811		12.811	69.182	89.896					16.614		AAS	[42]
	大花吴茱萸	贵州	药用部分	0.834		13.167	61.600	80.272					18.687			
	野生吴茱萸	贵州	药用部分	0.590		7.750	47.548	30.677					8.244			
195	连翘	湖北南漳	药用部分			4.570	279.80	23.24					7.780		ICP	[26] [30]
196	苏子	江苏	果子			14.40	629.50	41.05					40.20		ICP	[26] [30]
197	杏仁	河北	药用部分			10.60	125.90	7.750					38.40		ICP	[26] [30]
	杏仁	沈阳	药用部分		4.50	7.98	118.30	7.75		3.30			41.15		ICP	[26] [30]
198	佛手参	五台	药用部分	<0.5		2.6	104	10.8	0.002	0.48			0.9	As 0.004, V 1.9, F 7.6	AAS	[32]
199	防风	沈阳	药用部分		1.22	11.00	199.77	58.21		2.07			30.45		AAS	[7]
200	扶桑花	广东医学院	花			18.3	261.5	23.2		16.7	23.7		221.3	Cd 0.01	AAS	[50]
201	炙甘草	贵阳市中药饮片厂	药用部分	0.054		0.339	12.07	2.499					4.384		AAS	[6]
202	龟板	贵阳市中药饮片厂	药用部分	0.016		0.108	3.084	0.173					2.905		AAS	[6]
203	龟胶	湖北鄂州药厂	药用部分			0.68	32.96	1.52					24.20		AAS	[27]

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
204	牡蛎	贵阳市中药饮片厂	药用部分	0.00		0.225	3.836	0.259					2.661		AAS	[6]
205	麦冬	贵阳市中药饮片厂	药用部分	0.096		0.589	12.59	4.990					2.578		AAS	[6]
206	苁蓉				1.27	11.67	18.27	3.17				4.38	18.24		DEXRF	[27]
207	拟黑多刺蚁	上海	蚂蚁全身	0.00		30.2	548.2	107.2		4.3	7.1	1.0	140.2		DEXRF	[51]
208	胡芦巴(炒)	河南南阳	药用部分		0.05	0.17	11.0	3.8		0.06			14		AAS	[52]
	胡芦巴(盐)	河南南阳	药用部分		0.15	0.25	8.0	4.2		0.05			19		AAS	[52]
	胡芦巴(生品)				0.11	0.21	10.2	3.7		0.04			14		AAS	[52]

八　画

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
209	金银花	广东	花	2.30	0.22	7.2	130	26.0		1.50		6.5	20.0		AAS	[1]
		华北	花	12.01	5.14	16.76	799.22	218.87		7.10	6.45		4.89	Cd 5.14, Li 12.01	AAS	[2]
			花	0.25		7.9	240	62		5.9	2.6		43	Cd 0.38, Hg 0.041	AAS	[1]
			花		0.5	12.7	400	61.5		3.3	4.2		22.7		AAS	[1]
		山西	花		6.9	4.9	976.6	39.2		14.7			22.6		AAS	[16]
		市售			2.88				0.22	0.61	1.29	0.80		Ag 0.049, B 106.3, Ba 6.30, Be 0.22, Bi 2.83, Ce 0.83, Er 0.17, Ho 0.28, Lu 0.099, Pr 0.091, Sb 0.076, Sc 0.99, Yb 0.011, Zr 0.26	AAS	[1]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
210	金翼黄芪			0.21		6.36	257.94	6.02					17.42	Al 368.55	AAS	[53]
211	金钱草	北京	草	0.83		8.18		43.51					28.43	Se N.D	AAS	[12]
		唐山		1.43		8.51	1 192.95	90.67					23.28		AAS	[54]
212	细辛	广东	全草	2.57	2.63	22.4	4 330	111		4.43		12.9	40.0		AAS	[1]
		市售			0.4	7.9	1 000	103		2.5	1.1		539	Cd 0.73	AAS	[1]
		市售		1.0		7.2	2 300	130		4.8	3.0		41	Cd 0.20, Hg 0.045	AAS	[1]
213	金樱子	湖南	果	0.26		2.6	93	248.78	0.051	3.21	0.64	25.64	7.4	Ba 49.71	ICP, AAS	[10]
214	泽泻	湖南		0.23	1.46	21.5	47	110.78		3.19		5.67	47	Ba 45.47, Sn 0.57	AAS	[10]
		广东				11	127	100					210		AAS	[1]
		市售	根、茎	1.21	1.35	9.24	286.85	616.13		2.25	4.40		15.52	Cd 0.71, Li 26.17	AAS	[1]
215	泽兰	市售	茎、叶	31.94	3.4	29.55	900	135.70	0.815	2.46	3.63	77.15	48.45	Al 0.016, B 16.19, Ba 48.73, Cd 0.11, Li 200.5, V 1.68	AAS	[1]
216	参须	辽宁	须	0.32	0.51	8.60	187.6	46.29	0.86	1.06	3.55	27.47	29.97	Al96.31, As 0.19, B 3.84, Ba 49.14, Be 0.006, Bi 0.009, Cd 0.05, Ce 1.86, F 7.61, Ga 2.03, La 0.70, Li 0.87, Nb 1.00, Sb 0.006, Se 0.39, Si 257.3, Sn 0.23, Ti 4.93, Y 0.68, Yb 0.02	CP ISP GRA ICP	[44]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
217	罗汉果	广西水福县	果	0.149	0.53	0.53	29.21	22.68	0.435	1.81	0.065	1.69	12.81	Al 7.72, As 0.148, Ba 3.31, Be 0.01, Cd 0.015, F 0.93, I 1.00, Se 0.186, Si 645, Sn 0.181, Ti 0.30, V 9.20	AAS	[56]
			根	0.641	0.42	3.98	71.23	34.27	0.088	2.57	0.11	4.60	15.43	Al 92.45, As 0.022, Ba 17.51, Be 0, Cd 0.028, F 1.36, I 0, Se 0.081, Si 1579, Sn 0.165, Ti 0.33, V 0	AAS	[56]
218	罗布麻叶	湖南	叶	0.39	1.55	6.3	486	30.05	0.51	0.97		90.30	20.3	Ba 15.70, V 0.90	AAS, ICP	[10]
219	昆布	湖南		0.67	2.03	4.6	722	35.26		0.85		653.79	59.0	Ba 12.80, V 2.68	AAS, ICP	[10]
		北京				8.7	373.5						16.4		AAS	[37]
220	鱼腥草	浙江			9.5	6.6	297.1	68.7				37.9	13.5		DEXRF	[15]
		市售	全草	0.15		26	560	95		2.6	4.7		46	Cd 0.34, Hg 0.12	AAS	[1]
			全草	1.81	2.97	96.89	706.2	473.9		3.79	3.96		24.13	Cd 0.63, Li 8.26	AAS	[2]
221	苦参	广东	根			10	860	42					14	Mg 2140	AAS	[1]
		广东	根			5	400	30					14		AAS	[1]
		山西	根		3.9	1.9	359.9	13.8		1.9			7.1		AAS	[16]
			根	0.27		2.6	150	16		7.2	0.39		7.2	Cd 0.05, Hg 0.06	AAS	[1]
222	陈皮	北京	果皮	N.D		3.97		16.83					6.55	Se N.D	AAS	[12]
				0.04		1.9	62	13		1.4	0.27		3.8	Cd 0.03, Hg 0.043	AAS	[1]
223	阿文绶贝	市售			20.53	14.77	1 893	22.9				1 297.1	10.95	Al 3542, Ba 37.4, Mg 1082	ICP	[42]
224	知母	市售				8.9	1 400	40					27		AAS	[1]
		山西			2.9	0.0	181.2	5.9		27.4			6.8		AAS	[16]
		湖南		0.145	3.40	4.1	553	13.97	0.070	2.36		19.01	8.9	Ba 7.6, V 0.095	ICP	[10]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g) Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn		分析方法	文献
225	知羊哥			4.10	3.22	17.86	531.77	53.54	6.90	3.13	17.31	90.34	48.41	B 36.38, Cd 0.95, Se 63.49, Sn 33.08, V 1.31	ICP	[38]
226	败酱草	北京	全草	0.23		17.32		32.81					33.32	Se N.D	AAS	[12]
		山西			0.0	8.8	643.3	53.9		20.6			36.9		AAS	[16]
227	败酱根	市售	根		0.2	7.1	420	37.7		0.5			58.0		AAS	[1]
228	阿胶	贵阳中药饮片厂	药用部分	0.143		0.84	30.05	1.75					27.37		AAS	[6]
		湖北鄂州制药厂	药用部分			1.04	71.36	3.29					18.13		AAS	[57]
		山东	药用部分	11.89	61.80	1 336.67		283.78		54.81		636.32	1 718.73	Ba 222.53, Be 0.28, Ce 35.98, Ga 35.59, La 18.84, Li 748.61	AAS	[57]
		新疆	药用部分	0.071	0.42	10.3	190	26.8					26.3	Se 0.009	AAS	[24]
		山西	药用部分	11.89	61.80	1 336.67		283.78		54.81		636.32	1 718.73	Ba 222.53, Be 0.28, Ce 35.98, Nb 38.84, Ga 35.59, La 18.84, Li 748.61, Se 3.56, Th 19.65, Ti 144.78, V 30.26, Y 18.78, Yb 5.3	AAS ICP	[57]
	枝仁	湖南		0.15	0.85	10.0	101	39.85	0.43	3.72	0.51	51.35	10.4	Ba 10.27	ICP	[10]
229	郁李仁	湖南		0.06	0.27	14.5	86	17.10		0.47		7.97	45.5	Ba 1.59	ICP	[10]
		广东		0.07	0.30	2.7	70	14.7		0.07		N.D	50.1		AAS	[1]
230	法夏	广东			11.8	7.2	528	50	5.8	7.2	60	13.2	48	Al 900, B 6, Ba 9.2, Se 0.13	AAS	[1]
231	刺人参茎	吉林长白山	茎		0.32	12.91	49.04	179.17				12.16	31.91	Ag 0.07, Al 5.84	AAS	[4]
232	刺人参根	吉林长白山	根		0.15	4.86	60.54	97.90				29.24	37.61	Ag 0.02, Al 0.43	AAS	[4]
233	附子	四川江油	药用部分	N.D	0.48	18.7	335	15.6	0.38	1.17	1.42	38.6	24.9		ICP	[29]
		湖北	药用部分	N.D	0.25	3.03	198	9.80	0.27	0.94	0.54	75.4	12.6		ICP	[29]
		广东市售	药用部分	N.D	0.51	10.3	0.26	9.3		0.07		74.3	13.1		AAS	[1]

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
234	玫瑰茄	南亚热带研究所	花瓣			12	344	302		8	12		42	Cd 0.02	AAS	[50]
235	乳香	市售		N.D	3.83	7.41	319.63	9.74	1.12	N.D			26.23		ICP	[20]
236	京子	广东		0.74	0.51	11.5	330	22.8		1.40			25.4		AAS	[1]
237	板蓝根	浙江			8.6	5.7	260.3	11.8				40.3	18.7		DEXRF	[15]
		北京		0.19		2.92		21.75					37.53	Se N.D	AAS	[12]
		广东		3.11	0.66	11.1	630	53.2		4.93		5.1	40.7		AAS	[1]
		四川	根		1.48	2.37	98.5	70.2	0.18	0.90			10.4		AES	[61]
		浙江	根		8.34	5.50	260	12.0	0.17	0.12			18.3		AES	[61]
		广西	根			49.9	638.2	13.7					52.0		AES	[61]
238	青箱子	山东济宁	药用部			4.513	299.0	115.1	1.276	<0.92		10.36	45.46	Cd<0.23, V 0.553	ICP	[25]
		贵州	药用部			10.23		48.90					49.72	Se 0.001	ICP	[35]
239	青黛	山西			9.8	9.8	3 300.8	318.8		89.6			29.1		AAS	[16]
		北京		1.40		11.2		359.58					115.99	Se 710	AAS	[12]
					23.30	458	2 480	293.80		22.25		34.87	59	Ba 49.81	ICP	[10]
240	青木香	湖南		1.69	3.88	8.3	1 036	13.78	0.035	3.46	1.35	10.15	23.9	Ba 20.29	ICP	[10]
241	青皮	北京	皮	0.16		5.90		38.24					13.92	Se N.D	AAS	[12]
242	夜明砂	贵州				63.74		477.49					137.00	Se 0.021	ICP	[35]
		广东			7	44	1 480	98	18.4	23	200	28	270	Al 1160, B 165, Ba 54, Be 0, Mg 2840, Se 0.27	AAS	[1]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
243	味连	四川石柱	药用部分	0.45	0.3			159		1.0	1.5			Se 0.03, Bi 0.025, Sb 0.075, Cd 0.06, Hg 0.030	AAS	[31]
		四川峨嵋	药用部分	1.1	1.1			160		1.1	2.0			Se 0.04, Bi 0.020, Sb 0.095, Cd 0.23, Hg 0.057	AAS	[31]
		四川江津	药用部分	0.28	0.4			268		0.91	2.3			Se 0.03, Bi 0.010, Sb 0.045, Cd 0.16, Hg 0.035	AAS	[31]
		四川汉中	药用部分	0.13	0.8			129		0.74	0.88			Se 0.04, Bi 0.030, Sb 0.030, Cd 0.14, Hg 0.040	AAS	[31]
		丰都	药用部分	0.29	0.7			155		0.64	1.0			Se 0.03, Bi 0.015, Sb 0.010, Cd 0.11, Hg 0.062	AAS	[31]
		巫溪	药用部分	0.38	1.0			83.7		0.44	<0.25			Se 0.03, Bi 0.015, Sb 0.015, Cd 0.11, Hg 0.035	AAS	[31]
		江苏	药用部分			5.68	629.50	42.60					7.66		ICP	[28]
244	虎杖	陕西	药用部分	0.606	8.68	4.24		36.9		2.22			37.5	V 0.404, Cd 0.202, B 47.0, Ge 1.01, Sn 59, Bi 0.101	ICP	[28]
		陕西	水煎液	0.167	1.28	0.767		10.8		0.7			5.33	V 0.183, Cd 0.050, B 2.42, Ge 0.167, Sn 2.32, Bi 0.017	ICP	[28]
		陕西	浸出涂	0.220	1.70	1.01		14.3		0.925			7.05	V 0.242, Cd 0.066, B 3.19, Ge 0.220, Sn 3.06, Bi 0.022	ICP	[28]
		华北	药用部分	0.91	0.43	4.59	431.16	25.65		3.70	3.30		22.46	Cd 0.17, Li 2.86	AAS	[2]
		市售	药用部	0.85	0.43	6.49	1 400	72.13	0.80	3.21	3.45	109.2	31.00	Al 1100, As<0.016, B 7.17, Ba 41.53, Cd 0.125, Li 22.77, V 13.48	AAS	[1]
245	羌活	四川	药用部			16.70	629.50	44.92					20.70		AAS	[26]
246	鸦胆子	广东	药用部			7.00	94.42	183.60					16.80		AAS	[26]
247	细辛	江西	药用部			13.20	3756.00	148.70					52.20		AAS	[26]
248	狗脊	广西	药用部			3.54	111.90	27.88					13.60		AAS	[26]
249	青花椒	辽宁省凤凰山	果皮	2.80	2.56	5.7	64.9	73.3		7.06			16.4	V 8.65, Se 0.004	AAS	[58]
250	和厚朴	市售	药用部		0.9	4.5	320	53.5			1.2		7.3	Cd 0.10	AAS	[1]
251	刺蒺藜	山东枣庄	药用部			7.246	190.6	36.44	0.369	1.805		71.82	15.31	Cd 0.337, V 0.636	ICP	[25]
252	刺人参	吉林浑江红崖	药用部		4.25	5.55	318.90	222.0		5.65	2.00	24.95	27.60	Cd 0.75	AAS	[8]
253	青果(干果)	广州	果		14.7	6.80	96.7	18.1		7.94		29.6	13.6	B 10.2, Ba 84.2, Al 48.0	ICP	[60]
		潮州	果		6.16	5.07	59.8	14.8		3.94		30.0	11.8	B 10.8, Ba 76.7, Al 52.0	ICP	[60]

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
254	茵陈蒿					18.0	120	126		2.1	2.9		40.5	Cd 0.10	AAS	[1]
255	茵陈	北京		1.61		19.00		84.55					69.76	Se N.D	AAS	[12]
		市售		0.09		13	370	69		1.3	4.3		31	Cd 0.84, Hg 0.075	AAS	[1]
		市售	果		9.4	14.7	2 210	7.9		9.9			20.2		AAS	[1]
		福建		2.18		18.40	1 437.5	286.8		3.16			115.9	Cd 0.76, Mg 8.50	AAS	[13]
256	姜黄	市售	块根	0.87	15.83	28.2	700	294.3	0.79	1.61	25.1	14.63	147.7	Al 390, B 6.31, Ba 103.4, Cd 1.8, Li 154.95, V 1.28	AAS	[1]
		北京	块根	0.61		7.94		841.49					142.00	Se N.D	AAS	[12]
		四川双流		0.254			374.6	43.32		0.433	0.199	13.1	65.8	Al 289.9, As 0.315, B 6.14, Be 9.58, Cd 0.255, Hg 0.337, Mg 4325, Se 0.710, Ti 6.45	AAS ICP	[34]
257	首乌	广东	块根			5	127	50					10		AAS	[1]
		市售	块茎	0.27		2.6	150	16		7.2	0.39		7.2	Cd 0.05, Hg 0.006	AAS	[1]
		德庆	块茎		0.29	6.4	272	20.2				3.4	11.0		AAS	[1]
		广东			6.4	11.4	528	19.6	3.2	8.2	66	7.2	29	Al 780, B 9.4, Ba 6.8, Be 0, Mg 2700, Se 0.03	AAS	[1]
258	穿山甲	北京				11.3	255						132.3		AAS	[37]
		湖南		N.D	6.23	21.63	1 729.58	24.35	3.94	N.D			174.19		ICP	[20]
259	穿心莲	北京		0.08		4.43		29.47					13.68	Se N.D	AAS	[12]
260	茴香	市售	果实			24	240	50					33		AAS	[1]
				1.2		13	140	52		2.2	0.51		39	Cd 0.010, Hg 0.029	AAS	[1]
261	复盆子	北京				8.6	98.1						39.3		AAS	[37]
262	神曲	北京				4.02	64						25		AAS	[37]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
263	孩儿参			0.51	0.27	2.37	121.2	47.59	0.36	0.24	2.06	6.60	10.15	Al 161.10, As 0.05, B 3.40, Ba 7.16, Be 0.003, Bi 0.023, Cd 0.04, Ce 1.22, F 4.63, Nb 0.23, Sb 0.011, Se 0.20, Si 334.2, Sn 0.04, Ti 3.14, Y 0.31, Yb 0.01	CP ISP GRA ICP	[44]
264	骨碎补					25.0							7.5		AAS	[14]
265	珍珠层粉	湖南			3.51	5.8	175	278.95				68.23	18		ICP	[10]
266	珍珠母	北京				5.85	313.9						11.4		AAS	[37]
		张家口				12.5							7.5		AAS	[14]
267	蚕体	西安	药用部		1.11	32.07	34.09	3.18				5.66	59.0		AAS	[16]
		山西			0.6	11.0	260.0	32.7		1.1			59.0		AAS	[16]
268	南天竹	贵阳花溪	根	0.3	1.05	6.38	80.3	19.7	0.143	0.96	1.45		17.8	Cd 0.018	AAS	[14]
			茎	0.39	1.60	10.1	117	21.7	1.45	1.16	5.30		39.3	Cd 0.012	AAS	[54]
			叶	0.28	0.55	8.30	105	37.9	1.23	0.98	2.70		27.6	Cd 0.013	AAS	[54]
269	枳实	北京	果	0.16		8.94		10.37					15.70	Se N.D	AAS	[12]
		湖南	果		0.61	3.9	67.3	7.70	0.011	0.82		25.99	4.6	Ba 51.99, V 0.13	ICP	[10]
		广东		0.45	0.50	17.1	580	26.6		1.62		22.6	16.9		AAS	[1]
270	荆芥	广东		5.10	0.69	8.8	460	15.0		2.40		50.9	13.0		AAS	[1]
271	荆三棱	北京				2.1	104						31.2		AAS	[37]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g) Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn		分析方法	文献
272	砂仁	广东		4.30		7.5	50	337		2.60			49.0		AAS	[1]
273	草决明	湖南		0.09		6.9	45	41.37	0.017	0.27			28.5		ICP	[10]
		广东			8	16.8	418	35	3	5.6	38	6.6	60.4	Al 600, B 28, Ba 4.6, Be 0, Mg 2600, Se 0.50	AAS	[1]
274	草豆蔻	市售				10.4	3.3	287		1.6			36.2	Cd 0.13	AAS	[1]
275	草连	四川马边		0.29		18.95	985.4	266.6		1.02	2.47	18.93	331.3	Al 1011, As 0.467, B 12.97, Ba 46.3, Cd 0.328, Hg 0.115, Mg 2348, Se 0.113, Ti 31.22	AAS ICP	[34]
276	通草	市售				4.4	204	14.8		16.8			18.8		AAS	[1]
277	栀子	北京		N.D		8.70		35.56					10.35	Se N.D	AAS	[12]
		市售			3.1	7.3	90.4	2.5		5.0			6.6		AAS	[1]
278	钩藤	湖南	带钩茎	0.04	1.52	9.2	161	11.20	0.169	2.70		4.44	12.5	Be 5.67, Sn 0.59	ICP	[10]
279	钩藤钩	市售	带钩茎			12.9	100	102.2		0.47	0.37	12.25	17.3	Ba 36.76	AAS	[1]
280	厚朴	北京		N.D		2.47		435.51					8.48	Se N.D	AAS	[12]
					0.9	4.5	320	53.5			0.9		7.3	Cd 0.10	AAS	[1]
281	茯苓	北京	菌丝体	1.29		2.09		17.06					3.58	Se N.D	AAS	[12]
		湖南			0.47	6.2	49	9.1	0.11				3.3	Ba 0.58	ICP	[10]
		华北		0.69	1.10	3.75	586.15	134.91		0.83	1.58		11.57	Cd 0.20, Li 2.16	AAS	[2]
		市售		0.15		2.1	91	6.2		0.68	0.42		5.6	Cd 0.006, Hg 0.019	AAS	[1]
282	香附	广东	种子	0.54	0.47	13.9	330	38.2		0.74		5.0	37.1		AAS	[1]
283	香附子	市售				47.8	47	64		2.7	0.6			Cd 0.42	AAS	[1]
284	前胡	市售	根		11.7	7.8	140.8	3.0		4.9			17.6		AAS	[1]
285	威灵仙	山西	根茎		8.0	6.0	1060	31.0		2.8			13.0		AAS	[16]
		张家口				18.5							6.0		AAS	[14]
286	莲芯	湖南		0.35		12.6	50	121.68	0.019	0.37	0.23	3.27	91.8	Ba 1.85	ICP	[10]
287	独活	广东		3.70	0.83	5.4	200	40.0		2.60		19.0	14.0		AAS	[1]

编号 288

独一味中的元素含量[62]

藏药		元素种类、成分及含量(μg/g)																				
中文名称	采集年月	Mg	Al	Si	P	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Sn	B	Pb	Cd	Se	Sr
独一味	82 年七月叶	2 593	1 283.1	2 309.5	1 373.4	3 291.0	1.835	2.92	2 279	65.51	0.76	2.615	7.00	13.98	49.84	4.55	17.84	44.15	10.78	0.58	33.39	15.09
	八月叶	2 187.8	1 924	3 115.5	1 100.6	8 593.5	3.03	4.02	39.29	1 055.0	1.87	3.28	7.67	18.71	57.89	4.56	18.08	32.70	12.21	0.66	36.29	16.51
	九月叶	3 330.5	1 719.4	288.0	986.6	—	2.21	3.69	28.12	698.3	4.42	4.38	6.60	19.96	73.74	6.06	27.35	51.0	15.56	0.89	50.87	49.95
	十月叶	2 221.0	1 862.6	3 205.5	3 201.9	34 513.9	2.54	3.27	55.72	786.5	4.70	3.33	6.26	12.46	74.86	4.76	27.40	42.50	15.87	0.87	50.37	63.12
	十月花	2 314.8	3 457	2 248.8	1 146.6	9 491.0	5.15	7.67	59.49	2 810.0	3.37	7.12	5.49	18.15	81.19	5.85	21.39	30.93	16.15	0.95	45.02	31.89
	六月根	1 585.0	798.6	932.0	1 814.6	6 671.0	0.80	1.94	17.42	360.7	—	6.85	43.39	36.87	34.04	3.42	12.50	43.03	6.17	0.35	24.18	40.72
	七月根	1 351.2	706.9	673.3	1 571.9	5 873.5	0.75	1.83	23.64	341.0	—	4.63	39.74	25.37	29.39	3.09	11.03	37.28	5.45	0.30	21.23	17.49
	八月根	1 336.8	796.1	722.0	1 393.6	6 381.0	1.06	1.83	27.05	454.8	0.325	9.45	36.14	38.07	31.94	2.353	11.49	45.40	6.41	0.36	22.71	20.42
	九月根	1 447.8	410.6	385.5	1 696.9	4 783.5	0.25	1.38	15.84	206.0	—	7.22	28.31	27.74	21.88	2.49	8.74	43.88	4.08	0.23	16.52	14.03
	十月根	1 132.5	269.1	176.5	1 710.4	4 673.5	—	0.85	15.21	74.31	—	5.46	42.70	22.46	19.10	1.75	7.99	30.45	3.08	0.18	14.87	14.21
	根包土	15 680	260.7	42.52	21.85	1 861.2	0.196	0.196	100.3	39.06	1.74	1.24	0.451	2.955	10.06	09.503	3.443	2.704	2.29	0.166	6.189	5.764
	根外土	199.9	116.9	34.48	15.63	5 440.3	0.044	0.090	49.17	1.49	1.54	0.56	0.051	0.663	10.99	0.498	4.607	1.331	2.538	0.153	8.494	9.924

注：1."—"为未检出。

2. 样品于 1982 年 6、7、8、9、10 月分别采自甘肃省甘南地区。

3. 采用日本产电感耦合等离子体光谱仪 ICPQ-100 型进行分析测定。

香薷类中药的元素含量[63]

编号 289

表 1　样品中含量(平均值在 10μg/g 以上的元素)

样品	Ca	K	Mg	P	Fe	Al	Mn	Na	Ti	Ba	Zn	Sr	Cr	Pb	Cu
海州香薷	10 010*	8 791	6 040	3 759	732.8	1 407	340.6	55.4	6.6	94.0	110.2	36.6	26.0	9.8	10.6
	6 807.0	10 256	3604.0	2 150.5	230.8	3 208	339.3	90.4	3.4	154.1	66.1	39.8	0.0	4.4	9.0
野苏子	15 642	9 879	7 974	2 250	1 249	707.4	211.4	52.2	86.8	152.8	72.2	64.6	20.8	31.6	21.4
	11 340	22 726	5 883.0	2 187.5	458.0	239.1	268.1	74.8	15.4	199.7	67.6	63.0	0.0	16.6	18.5
东紫苏	11 760	10 929	4 702	1 520	11 351	8 329	402.8	63.6	694.0	135.2	108.8	38.6	32.2	25.8	32.8
	8 864.0	11 466	3 821.0	1 151.5	2 981.1	2 360.0	488.1	81.0	132.8	230.0	54.8	49.7	1.6	13.2	13.6
异叶香薷	6 502	12 387	2 700	1 398	402.8	472.4	586.8	58.4	24.3	115.0	40.0	55.2	18.2	5.8	4.6
	6 255.0	17 176	2 912.0	2 090.0	505.2	657.7	640.6	96.8	16.4	144.5	32.3	75.1	0.7	3.2	7.4
鸡骨柴	16 106	10 259	6 308	1 955	810.4	402.0	143.6	43.4	33.4	139.6	84.0	6.4	19.6	37.0	15.8
	13 740	16 166	5 822.0	2 231.5	599.1	273.4	131.0	110.3	17.2	186.0	62.1	79.1	0.0	23.1	20.3
鼠尾香薷	22 474	10 671	3 720	3 710	1 098	809.2	42.4	92.0	34.2	113.0	65.6	90.0	16.4	37.8	20.4
	17 440	8 930.0	3 322.0	3 128.5	871.3	577.8	50.8	79.2	10.6	108.7	57.9	90.6	0.1	26.1	21.3
光香薷	13 206	11 761	3 354	3 434	316.2	242.0	36.4	74.8	7.0	72.8	3.3	58.2	15.6	6.4	6.4
	11 620	13 056	3 285.0	3 760.5	240.2	155.6	35.6	99.7	7.7	20.7	29.0	47.8	2.0	2.3	9.1
长毛香薷	17 050	11 233	5 904	3 286	9 011	8 349	213.8	82.4	581.2	215.2	89.2	150.4	24.4	31.0	34.4
	16 980	14 706	4 876.0	3 077.5	5 269.3	4 291.0	185.4	90.6	285.1	257.8	76.0	105.9	1.6	34.1	27.1
穗状香薷	11 572	11 935	3 732	4 824	437.6	291.0	44.4	59.2	59.0	28.8	36.2	58.8	14.2	2.2	9.8
	9 242.0	15 696	2 719.0	4 071.5	360.8	219.4	33.2	101.9	24.6	35.1	27.4	58.5	0.3	0.6	9.6
吉龙草	15 414	12 147	4 688	6 799	975.4	1 224	67.0	101.2	21.2	18.2	58.4	15.0	20.6	3.4	7.0
	11 450	16 320	4 562.0	4 354.5	252.7	261.9	37.0	190.9	3.71	19.3	22.1	20.7	0.0	0.0	5.5
密花香薷	21 470.5	21 156.2	7 087.4	3 003.9	1 476.7	1 633.5	72.3	1 259.2	5.2	34.4	33.8	66.7	1.9	0.3	13.8
	13 840	6 810.0	4 349.0	2 430.5	2 085.7	1 138.0	115.8	160.5	68.2	79.1	34.5	125.2	0.9	0.0	22.6
野草香	21 910.5	34 196.2	7 697.4	5 269.9	1 657.9	1 623.9	70.6	193.8	50.8	39.7	50.1	40.1	4.4	10.4	14.0
	18 590	11 466	5 225.0	7 220.5	503.0	431.0	55.7	109.5	5.3	18.8	58.0	30.2	0.2	1.5	12.2
水香薷	26 570.5	38 036.2	5 621.4	3 333.9	3 227.9	4 786.7	373.0	142.8	15.6	76.6	26.4	57.4	4.6	0.0	6.9
	27 600	11 836	4 001.0	3 447.5	966.3	713.6	155.4	275.5	7.9	37.7	93.0	55.5	0.9	0.0	4.2
含量平均值	16 129.8	15 644.7	5 348.3	3 426.4	2 519	2 329	200.4	175.3	124.6	95	59.9*	56.8	16.8	15.5	15.2
	13 366.8	13 585.4	4 183.2	3 177.1	1 178.7	895.4	195.1	120.1	46	114.7	52.4	64.7	0.6	9.6	13.9

注：* 每小格上一数值为洗前元素含量，下一数为洗后元素含量

一、样品：1. 海州香薷，Elsholtzia splendens Nakai ex F. Maekawa，江西分宜(1988.8)；2. 野苏子；E. flava (Benth.) Benth，云南(1988.9)；3. 东紫苏，E. bodinieri Vaniot，云南(1988.11)；4. 异叶香薷，E. heterophylla Diels，云南大理(1988.11)；5. 鸡骨柴，E. fruticosa(D. Don) Rehd，云南昆明(1988.9)；6. 鼠尾香薷，E. myosurus Dunn，云南(1988.12)；7. 光香薷，E. glabra C. Y. Wu et S. C. Huang，云南宾川(1988.10)；8. 长毛香薷，E. pilosa(Benth.) Benth，云南(1988.9)；9. 穗状香薷，E. stachyodes(Link) C. Y. Wu，云南宾川(1988.10)；10. 吉龙草，E. communis (Coll. et Hemsl) Diels，云南勐腊(1988.11)；11. 密花香薷，E. densa Benth，西藏(1987)；12. 野草香，E. cyprian，(Pavol) C. Y. Wu et S. Chow，云南大理(1987)；13. 水香薷，E. kachinensis Prain，分析方法：CP，FS，ICP。

编号 290

香薷类中药的元素含量[63]

表 2　样品中含量(平均值在 10μg/g 以下的元素)

样品	1~10μg/g 以内									1μg/g 以下					
	V	Ni	Ce	Pr	Y	Li	La	Co	Nd	Sm	Cd	Sc	As	Mo	Hg
海州香薷	1.6	2.2	4.0	1.8	1.2	0.8	5.0	1.4	1.6	0.4	0.2	0.0	<0.0	0.0	<0.0
	0.2	0.7	2.2	0.0	0.4	0.2	4.0	0.7	1.6	0.3	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
野苏子	3.8	1.8	1.4	2.0	1.2	0.4	2.4	1.2	1.2	0.8	1.0	0.2	0.16	0.0	<0.00
	1.4	1.2	1.1	0.7	0.6	0.2	1.1	0.7	1.3	0.7	0.8	0.1	0.0	0.0	0.0
东紫苏	46.0	7.2	10.6	3.8	5.8	2.4	4.8	7.6	8.1	1.8	2.4	2.6	0.43	0.0	<0.00
	9.9	2.8	5.5	0.4	2.6	0.9	3.9	1.6	4.7	0.8	1.7	0.3	0.0	0.0	0.0
异叶香薷	0.8	1.4	0.0	1.6	0.4	0.4	0.0	0.4	0.0	0.0	0.6	0.0	<0.0	0.0	<0.00
	1.2	2.0	0.0	0.0	0.2	0.3	0.0	0.6	0.5	0.1	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
鸡骨柴	2.2	1.8	0.6	2.6	0.8	0.4	1.0	0.8	0.0	0.0	1.2	0.2	<0.0	0.0	<0.00
	1.4	1.5	0.0	0.1	0.5	0.3	1.0	0.5	1.1	0.7	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0
鼠尾香薷	3.4	0.6	0.2	0.8	1.6	0.6	0.4	0.8	0.0	1.0	0.8	0.2	0.8	0.0	0.8
	2.6	0.9	0.7	0.8	0.7	0.4	0.6	0.6	1.5	1.0	0.6	0.0	0.9	0.0	0.0
光香薷	1.0	1.6	0.0	0.0	0.6	0.2	0.2	0.2	0.0	0.4	0.6	0.0	<0.0	0.5	<0.0
	0.6	1.8	0.0	0.2	0.9	0.1	0.2	0.1	1.1	0.5	0.5	0.0	0.0	0.4	0.0
长毛香薷	1.6	0.6	0.0	1.2	1.6	0.2	0.0	0.4	0.0	0.4	0.2	0.2	<0.0	0.7	<0.0
	1.2	0.8	0.0	0.3	0.9	0.1	0.1	0.3	0.3	0.4	0.4	0.0	0.0	0.9	0.0
穗状香薷	1.6	0.6	0.0	1.2	1.6	0.2	0.0	0.4	0.0	0.4	0.2	0.2	<0.0	0.7	<0.0
	1.2	0.8	0.0	0.3	0.9	0.1	0.1	0.3	0.3	0.4	0.4	0.0	0.0	0.9	0.0
吉龙草	2.4	1.0	0.4	1.6	1.0	0.8	0.2	0.2	0.0	0.6	0.2	0.2	<0.0	0.0	<0.0
	0.4	0.4	0.0	0.4	0.5	0.3	0.0	0.0	0.2	0.5	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
密花香薷	3.9	2.4	2.0	1.1	1.1	7.1	2.0	0.4	1.5	1.3	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0
	4.6	1.2	2.4	0.0	0.7	2.0	0.8	0.6	2.9	0.7	0.1	0.1	0.0	4.5	0.0
野草香	5.0	1.7	0.3	0.9	0.7	1.4	1.0	0.5	0.3	1.5	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
	1.3	0.5	0.0	0.4	0.2	0.4	0.0	0.2	1.1	0.7	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
水香薷	8.9	2.3	0.9	2.3	1.6	3.7	1.5	1.0	1.0	1.7	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
	1.6	1.1	0.4	1.4	1.0	0.7	0.0	0.2	0.3	1.5	0.7	0.2	0.0	0.0	0.0
含量平均值	8.8	2.3	2.2	1.7	1.7	1.6	1.5	1.5	1.4	0.9	0.7	0.5	0.1	0.1	0.1
	3.4	1.3	1.3	0.5	1.0	0.5	1.0	0.7	1.6	0.7	0.7	0.1	0.6	0.4	0.0

注：* 每小格上一数值为洗前元素含量，下一数为洗后元素含量

一、样品：1. 海州香薷，Elsholtzia, splendens Nakai ex F. Maekawa，江西分宜(1988.8)；2. 野苏子，E. flava (Benth.) Benth，云南(1988.9)；3. 东紫苏，E. bodinieri Vaniot，云南(1988.11)；4. 异叶香薷，E. heterophylla Diels，云南大理(1988.11)；5. 鸡骨柴，E. fruticosa(D. Don) Rehd，云南昆明(1988.9)；6. 鼠尾香薷，E. myosurus Dunn，云南(1988.12)；7. 光香薷，E. glabra C. Y. Wu et S. C. Huang，云南宾川(1988.10)；8. 长毛香薷，E. pilosa(Benth.) Benth，云南(1988.9)；9. 穗状香薷，E. stachyodes(Link) C. Y. Wu，云南宾川(1988.10)；10. 吉龙草，E. communis (Coll. et Hemsl) Diels，云南勐腊(1988.11)；11. 密花香薷，E. densa Benth，西藏(1987)；12. 野草香，E. cyprian, (Pavol) C. Y. Wu et S. Chow，云南大理(1987)；13. 水香薷，E. kachinensis Prain 云南小勐仑(1987)。

分析方法：CP, FS, ICP。

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
291	香附	陕西	药用部分	0.300	7.59	8.59		15.1		2.40			48.7	V 0.699, Cd 0.300, B 31.0, Sn 7.29, Bi 0.200, Se 3.50	ICP	[23]
		陕西	水煎液	0.083	1.53	1.42		2.43		0.733			7.32	V 0.183, Cd 0.017, B 3.88, Sn 1.48, Bi 0.050	ICP	[23]
		陕西	水浸液	0.110	2.03	1.87		3.22		0.969			9.67	V 0.242, Cd 0.022, B 5.13, Sn 1.96, Bi 0.066	ICP	[23]
292	香附子	广东	种子	0.54	0.47	13.9	330	38.2		0.74		5.0	37.1		AAS	[1]
		市售	种子			47.8	47	64		2.7	0.6			Cd 0.42	AAS	[1]
293	蚤休	西安药材公司	药用部分		1.11	32.07	34.09	3.18				5.66	28.48		DEXRF	[27]
		山西			0.6	11.0	260.0	32.7		1.1			59.0		AAS	[16]
294	茺蔚子	湖南		1.23	4.07	16.9	131.9	18.11	0.30	3.09	0.51	15.41	37.6	Ba 32.36, V 4.64	ICP	[10]
		北京				11.1	364.5						25.2		AAS	[37]
		湖北汉阳	药用部分			29.30	2 777	96.81					42.00		ICP	[26]
		山东枣庄	药用部分			6.167	426.5	36.86	1.062	1.572		72.95	52.70	Cd<0.23, V 0.834	ICP AAS	[25]
295	砂仁	广东	药用部分	4.30		7.5	50	337		2.60			49.0		AAS	[1]
		广东	药用部分			14.90	174.90	193.60					66.70		ICP	[26] [30]
296	厚朴	湖南	药用部分			18.00	41.96	67.38					5.14		ICP	[26] [30]
		北京	药用部分	N.D		2.47		435.51					8.48	Se N.D	AAS	[12]
		市售	药用部分		0.9	4.5	320	53.5			0.9		7.3	Cd 0.10	AAS	[1]
		湖南	药用部分			18.00	41.96	67.38					5.140		ICP	[26]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
297	茯苓	北京	菌丝体			6.2	49	9.1	0.11				3.8	Ba 0.58	ICP	[10]
		湖北英山	药用部分			5.01	62.95	19.36					4.60		ICP	[26]
298	郁金	四川犍为	药用部分	0.15	1.4			8.5		<0.25	0.88			Se 0.015, Bi 0.030, Sb 0.020, Cd 0.06, Hg 0.024	AAS	[31]
		四川双流	药用部分	0.16	1.1			3.5		0.34	0.38			Se 0.020, Bi 0.040, Sb 0.020, Cd <0, Hg 0.024	AAS	[31]
299	桔壳	四川	药用部分			17.200	258.8	10.7					8.920		ICP	[26]
		四川江津	药用部分	<0.05	0.8			5.6		<0.25	0.25			Se 0.210, Bi 0.040, Sb 0.020, Cd <0.05, Hg 0.019	AAS	[31]
		四川汉中	药用部分	0.11	1.0			7.5		0.26	0.63			Se 0.015, Bi 0.020, Sb 0.010, Cd <0.05, Hg 0.024	AAS	[31]
300	苹果	广东	药用部分			27.20	405.70	240.10					38.60		ICP	[26]
	草乌	湖北恩施	药用部分			14.60	111.90	18.59					16.10		ICP	[26]
301	柿叶	山东枣庄	药用部分			9.178	305.3	55.74	0.378	2.930		20.24	26.48	Cd<0.22, V 0.981	AAS ICP	[25]
302	药芹	山东枣庄	药用部分			6.202	587.0	53.51	16.76	16.76	1.426	65.18	24.21	Cd 0.366	AAS ICP	[25]
303	枸杞子	新疆	果子	0.19	0.32	15.0	318	81.3					21.3	Se 0.05	AAS	[12]
		华北	果	0.45	0.98	9.62	145.04	38.07		N.D	9.62		19.22	Cd 0.25, Li 15.99	AAS	[2]
		北京	果			11.3	83.4						17.5		AAS	[37]
		市售	果			13.7	120.3	14.8					27.0		AAS	[1]
		华北	果	0.45	0.98	9.62	145.04	38.97		N.D	9.62		19.22	Cd 0.25, Li 15.99	AAS	[2]
		北京	果			11.3	83.4						17.5		AAS	[37]
						13.7	120.3	14.8					27.0		AAS	[1]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
304	绞股蓝	广西桂林地区(龙胜)	药用部			16.0	257.1	43.2					36.5		ICP	[64]
		广西南宁地区(龙州)	药用部			31.6	725.9	72					36.2		ICP	[64]
		广西柳州地区(金秀)	药用部			23.6	718.9	55.3					51.6		ICP	[64]
		广西百色地区(凌云)	药用部			29.9	588.7	57.2					31.9		ICP	[64]
		广西中医学院栽培	药用部			27.3	375.7	33.0					59.3		ICP	[64]
		南京老山农场(当地引种)	茎	0.196	0.036	7.6	36.5	26.3	0.203	0.093	0.128	1.55	29.6	Ti 0.147, Si 94.3, Ba 27.8, Al 27.2, B 0.319, Cd 0.056, Se 0.184, V 0.194	ICP	[65]
		南京老山农场(日本引种)	茎	0.144	0.027	7.84	21.8	18.2	0.103	0.057	0.105	2.12	33.2	Ti 0.192, Si 46.7, Ba 27.8, Al 4.91, B 0.274, Cd 0.059, Se 0.174, V 0.109	ICP	[65]
		镇江焦山野生	茎	0.041	0.048	4.3	17.6	13.4	0.214	0.134	0.122	1.73	27.8	Ti 0.293, Si 131.7, Ba 29.3, Al 3.45, B 0.542, Cd 0.103, Se 0.119, V 0.213	ICP	[65]
		杭州药物所(当地引种)	茎	0.109	0.048	13.0	15.6	14.7	0.232	0.121	0.303	1.51	31.4	Ti 0.152, Si 411.0, Ba 27.8, Al 4.37, V 0.342, Cd 0.069, Se 0.114, V 0.210	ICP	[65]
		南京老山农场(当地引种)	叶	0.164	0.067	13.0	61.0	34.7	0.194	0.101	0.182	3.51	74.8	Ti 0.306, Si 129.2, Ba 34.3, Al 13.2, B 0.423, Cd 0.072, Se 0.210, V 0.137	ICP	[65]
		南京老山农场(日本引种)	叶	0.195	0.035	10.8	32.8	29.0	0.179	0.087	0.158	2.18	52.6	Ti 0.286, Si 7.5, Ba 27.6, Al 6.03, B 0.374, Cd 0.053, Se 0.186, V 0.094	ICP	[65]
		镇江焦山野生	叶	0.039	0.051	9.34	10.7	27.2	0.086	0.096	0.201	1.96	27.9	Ti 0.146, Si 63.4, Ba 27.8, Al 3.86, B 0.316, Cd 0.054, Se 0.147, V 0.099	ICP	[65]
		杭州药物所(当地引种)	叶	0.093	0.055	8.29	31.9	29.9	0.216	0.099	0.147	1.87	19.6	Ti 0.222, Si 74.8, Ba 47.3, Al 8.07, B 0.349, Cd 0.052, Se 0.194, V 0.103	ICP	[65]

十　画

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
305	桔梗	广东	根	0.41	0.47	9.9	5000	43.4		1.10		15.7	26.2		AAS	[1]
		市售		0.07		2.3	190	24		2.6	1.6		13	Cd 0.068, Hg 0.011	AAS	[1]
						9.6	200	24					18		AAS	[1]
		湖北英山	药用部分			4.91	174.90	11.62					12.60		AAS	[26] [30]
306	秦皮	陕西	药用部分			5.78	321.70	11.62					10.60		ICP	[26] [30]
307	高良姜	南岛	药用部分			2.10	517.60	309.06					23.80		ICP	[26] [30]
308	桔红	广东	药用部分			6.80	139.90	7.75					7.62		ICP	[26] [30]
309	凌霄花	江苏	药用部分			18.00	468.60	31.75					31.50		ICP	[26] [30]
310	桃仁	湖北兴山	药用部分			14.90	174.90	100.70					38.10		ICP	[26] [30]
		浙江	核仁		5.3	5.9	15.6	3.8		3.0		4.4	36.1		DEXRF	[15]
		湖南	核仁	0.06	0.61	12.9	42	12.74	0.20	0.81			45.8		ICP	[10]
311	栝楼	山东长清	皮	1.60	3.04	28.7	25.6	4.48		1.59	10.9		17.8	B 21.4, Ti 1.79, Ba 4.03, Cd 1.05, Al 33.8	ICP	[33]
		湖北蒲圻	皮	2.39	4.54	20.8	77.6	5.94		3.25	15.4		20.7	B 20.8, Ti 5.24, Ba 5.94, Cd 3.85, Al 79.8	ICP	[33]
312	射干	陕西	皮	0.896	4.88	10.35		28.37		3.09			111.3	V 0.995, Cd 1.09, B 44.0, Ge 1.99, Sn 19.5, Bi 0.297	ICP	[23]
		陕西	水煎液	0.167	1.08	1.03		3.95		0.833			10.5	V 0.167, Cd 0.100, B 2.85, Ge 0.233, Sn 3.13, Bi 0.033	ICP	[23]
		陕西	浸出液	0.220	1.43	1.37		5.22		1.10			13.9	V 0.220, Cd 0.132, B 3.77, Ge 0.308, Sn 4.14, Bi 0.044	ICP	[23]
313	海藻	湖南		0.54	1.60	7.5	1 210	31.31	0.22	2.41			13.4		AAS	[6]

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
314	莪术	广东				10	347	320					1 200	Mg 2290	AAS	[1]
		山西	根、茎		0.2	4.0	327.0	340		0.4			29.7		AAS	[12]
		华北		0.44	0.30	7.90	675.03	145.6		0.79	1.82		80.09	Cd 0.96, Li 10.29	AAS	[2]
		四川	根、茎	0.191		13.77	144.3	25.38		0.379	0.341	11.4	56.3	Al 143.2, As 0.196, B 3.77, Be 6.66, Cd 0.215, Hg 0.06, Mg 3313, Se 0.193, Ti 2.63	ICP	[17]
		北京				7.6	101.5						110.6		AAS	[20]
		浙江			11.3	5.8	252.2	676.9				18.7	95.1		DEXRF	[11]
		北京		0.21		8.33	140.79	526.63						Se N.D	AAS	[8]
315	羌活	市售		0.83	0.89	12.3	1 310	74.6		2.64		22	19.6		AAS	[1]
316	皱纹盘鲍	青岛			21.16	5.16	1 630	77.0					30.19	Al 772, Ba 50.8, Mg 737	ICP	[22]
317	党参	华北		0.55	1.55	7.83	307.01	83.80		1.78	1.64		14.29	Cd 0.16, Li 18.79	AAS	[2]
		北京				5.23	21.85						17.7		AAS	[20]
		山西			15.3	7.9	340.2	28.6		3.3		49.3	10.9		DEXRF	[11]
		山东		<0.5		6.0	377		0.42	0.6			2.0	F 8.7, Sn N.D, V 2.2	AAS	[1]
		内蒙		<0.5		4.6	410	17.0	0.10	0.7			1.6	As 0.04, F 4.8, V 2.4	AAS	[1]
		甘肃		<0.5		5.2	410	23.0	0.15	1.5			1.3	As 0.02, F 8.36, V 1.8	AAS	[1]
		四川		<0.5		5.8	515	42.2	0.38	1.4			3.0	As 0.13, F 66.5, V 6.2	AAS	[1]
		湖北		<0.5		4.2	190	14.2	1.95	0.8			1.2	F 1.7, V 1.9	AAS	[1]
		贵州		<1.2		9.0	2 239	69.6	0.16	4.3			2.4	As 0.04, F 100.7, V 3.8	AAS	[1]
		山西上党县		0.15	0.26	3.98	121.9	13.08	0.23	0.45	2.12	22.15	10.22	Al 90.22, As 0.20, B 5.73, Ba 35.71, Be 0.002, Bi 0.011, Cd 0.005, Ce 1.10, F 5.25, Ga 0.78, La 0.39, Li 0.45, Nb 1.67, Sb 0.010, Sc 0.20, Se 0.18, Si 245.7, Sn 0.02, Ti 3.61, Y 0.33, Yb 0.006	CP ISP GRA ICP	[25]
		湖北恩施	药用部分	0.320		4.850	433.00	35.630		0.390		46.20	12.10	Cd 0.100, V 1.020, 1 0.340, Se 0.07, Be 0.02	ICP	[40]
		五台家种	药用部分	<0.5		4.8	501	29.2		1.0			3.3	As 0.04, V 3.0, Sn 0.0, Mo 0.11, F 4.4	AAS	[32]
		五台野生	药用部分	<0.5		6.4	456	28.0		1.1			1.5	As 0.00, V 2.6, Sn 0.00, Mo 0.11, F 4.4	AAS	[32]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
318	潞党参	山西平顺	根			6.567	635.3	28.60			N.D		43.33	Cd 0.052 0	AAS	[66]
		山西平顺	地上部分			7.100	400.3	29.06			1.804		26.33	Cd 0.125 5	AAS	[66]
319	纹党参	甘肃文县	药用部分			5.667	333.7	19.50			N.D		23.67	Cd 0.031 9	AAS	[66]
320	白条党参	甘肃陇西	药用部分			3.967	185.3	27.67			1.314		11.33	Cd 0.416 0	AAS	[66]
	拳参	北京		0.10		7.25		22.52					39.29	Se 1.00	AAS	[8]
321	通草				0.92	4.4	204	14.8	1.4	1.68	80	27	18.8	Ba 12.8, B 19.2, Be 0.0, Al 406 Se 0.02	ICP AES	[1]
322	浙贝	浙江东阳	药用部			2.26	69.94	20.01					34.10		AAS	[26]
		浙江	药用部	12.6		8.0	71.7	28.7		6.9		11.1	31.2		DEXRF	[15]
323	柴胡	北京	根	0.68		11.95		41.28					40.21	Se N.D	AAS	[8]
		山西	根		3.9	5.2	722.5	3.7		5.5			34.5		AAS	[12]
		广东	根	0.81	0.91	13.7	1 890	49.6		2.67		24.5	55.2		AAS	[1]
		市售	根	4.0		11	820	79		12	0.93		31	Cd 0.18, Hg 0.041	AAS	[1]
						8.0	220	28.9		0.5	0.8		16.2	Cd 0.04	AAS	[1]
324	缠绕党参	内蒙土木特旗	药用部分			11.77	863.3	49.77			0.255 3		26.33	Cd 0.025 0	AAS	[66]
325	四川党参	四川万县	根			4.967	468.3	49.53			0.754 3		24.33	Cd 0.754 9	AAS	[66]
326	新疆党参	新疆乌鲁木齐	药用部分			4.533	209.7	17.97			0.105 3		18.00	Cd 0.031 2	AAS	[66]
327	素花党参	四川万县	药用部分			8.267	1 837	49.33			N.D		40.00	Cd 0.184 6	AAS	[66]
328	球花党参	云南丽红	药用部分			7.733	1 905	63.33			N.D		41.67	Cd 0.184 6	AAS	[66]
329	鸡蛋参	云南丽红	药用部分			7.067	288.0	15.90			N.D		28.67	Cd 0.115 5	AAS	[66]
330	西藏党参	西藏拉萨	全草			4.967	150.7	27.94			0.253 7		32.67	Cd 0.053 0	AAS	[66]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
331	明党参	湖北	药用部分			4.930	104.90	20.140					14.00		ICP	[26]
332	桂枝	贵阳	药用部分	0.081		0.343	4.605	17.84					3.223		AAS	[6]
		广东		N.D	0.25	6.3	110	319		N.D		14.9	8.7		AAS	[1]
				0.272	1.963	8.56		26.20			5.79	3.85	16.40	Cd 0.034, Se 0.047	AAS	[13]
333	桑椹子	广东	种子		3.5	13.4	500	53	3.34	4.5	40	40.4	33	B 7.4, Ba 54, Be 0.00, Se 0.02	AAS	[1]
		市售	种子			8.76	44.33						33.37	Se 0.075	ICP	[1]
		山东	种子	1.680		9.650	5 001.0	122.40		3.20		37.9	26.4	I 0.150, Se 0.058, Al 7617.003	ICP	[30]
		新疆	种子	0.19	0.69	17.5	263	98.8					100	Se 0.012	AAS	[24]
334	臭牡丹	湖南		0.87	0.40	10.9	377	17.26	0.07	0.05	0.12	6.91	14.9		ICP, AAS	[10]
335	桃仁	湖南		N.D	7.68	20.86	67.98	30.02	1.46	0.16			122.87		ICP, AAS	[20]
		湖南		0.06	0.61	12.9	42	12.74	0.20	0.81			45.8		ICP, AAS	[10]
		浙江			5.3	5.9	15.6	3.8		3.0		4.4	36.1		DEXRF	[14]
336	夏枯草	山西			8.0	6.0	1 255	8.1		9.1			24.1		AAS	[12]
		华北		2.51	4.42	8.31	844.11	143.57		4.55	2.85		39.81	Cd 0.27, Li 0.86	AAS	[2]
		北京		0.08		7.25		86.79					50.17	Se N.D	AAS	[8]
		广东		1.59	1.18	1.71	1 160	121		0.51		36.4	36.8		AAS	[1]
		市售			2.0	8.0	1 600	123		2.6	1.2		42.0	Cd 0.06	AAS	[1]
337	夏枯球	湖南	草球	0.20	2.0	20.2	939	81.60	0.016	2.30	0.82	6.14	45.4	Ba 40.9	ICP AAS	[6]
338	菜菔子	山西	种子		15.0	7.0	930	177		2.0			59.0		AAS	[16]
		湖南	种子	3.07	24.92	4.4	1 130	65.55	0.025	2.22	0.77	3.01	36	Ba 2.39	ICP AAS	[10]
339	桑寄生	湖南			3.56	6.5	49	25.15	0.034	5.15	0.76	18.18	18	Ba 24.37	ICP AAS	[10]
340	桑椹	广东	子		3.5	13.4	500	53	3.34	4.5	40	40.4	33	B 7.4, Ba 54, Be 0, Se 0.02	AAS	[1]
						8.76		44.33					33.37	Se 0.075	ICP FS	[19]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
341	桑白皮	湖南	皮	0.02	1.55	7.7	410	32.82	0.083	1.66		57.78	3.5	Ba 288.9	ICPAAS	[10]
		市售	皮			6.1	290	15					8.7		AAS	[1]
			皮			0.9	120	24.7					5.4	Cd 0.07	AAS	[1]
342	荷叶		叶			8.9	1 194.5	4 119.8					39.1		AAS	[1]
343	益母草	浙江			9.8	3.5	80.0	10.7		3.8		26.2	11.1		DEXRF	[15]
		市售		1.27	13.24	34.05	2 100	71.48	0.74	4.18	6.93	87.55	131.5	Al 2700, As 2.1, B 22.56, Ba 25.18, Li 224.4, V 4.21	AAS	[1]
344	凉山虫草	四川		0.50	2.72	14.72	822.50	34.65		0.95	1.95	5.35	55.59	B 8.62, Cd 0.01, Mg 23.50, V 18.18	ICP	[45]
345	桂枝	广东		N.D	0.25	6.3	110	319		N.D		14.9	8.7		AAS	[1]
		市售		0.272	1.963	8.56		262.00			5.79	3.85	16.40	Cd 0.034, Se 0.047	AAS	[13]
346	桂莪术	广西		0.229		9.16	136.4	396.4		0.29	0.68	2.7	58.8	Al 170.8, As 0.333, B 2.77, Be 6.75, Cd 0.023, Hg 0.051, Mg 2756, Se 0.14, Ti 2.60	ICP AAS	[34]
347	桃仁	浙江			5.3	5.9	15.6	3.8		3.0		4.4	36.1		DEXRF	[15]
		湖南		0.06	0.61	12.9	42	12.74	0.20	0.81			45.8		ICP	[10]

十　画

编号 348

不同产地野生与栽培明党参根中无机元素的含量比较(μg/g)[67]

元素	野生品					栽培品		
	江宁吉山 1991.6 不去栓皮 生品	江宁青龙山 1991.6 不去栓皮 生品	江浦老山 1991.6 不去栓皮 生品	江宁汤山 1990.7 去栓皮 煮制品	南京市售品 1991.6 去栓皮 煮制品	句容红山 1991.7 不去栓皮 生品	句容红山 1991.7 去栓皮 生品	句容红山 1991.7 去栓皮 煮制品
Al	595.15	1886.44	984.86	27.34	28.25	157.67	15.334	23.071
As	—	—	—	0.294	—	—	—	—
B	5.00	4.21	4.78	4.132	4.161	4.97	3.045	4.279
Ba	30.88	12.98	14.54	10.70	10.70	4.76	1.387	1.930
Be	0.025	12.97	0.063	—	—	0.019	0.012	—

续表

元素	野生品					栽培品		
	江宁吉山 1991.6 不去栓皮 生品	江宁青龙山 1991.6 不去栓皮 生品	江浦老山 1991.6 不去栓皮 生品	江宁汤山 1990.7 去栓皮 煮制品	南京市售品 1991.6 去栓皮 煮制品	句容红山 1991.7 不去栓皮 生品	句容红山 1991.7 去栓皮 生品	句容红山 1991.7 去栓皮 煮制品
Ca*	2 075.52	2 253.00	1 699.08	705.40	689.84	1 755.37	713.77	809.48
Cd	0.25	0.549	0.188	0.065	0.060	0.025	0.029	0.071
Ce	0.75	2.21	1.25	0.30	0.29	0.82	0.366	0.325
Co	0.288	0.648	0.388	0.056	0.040	0.081	0.020	0.024
Cr	3.129	2.618	2.255	0.528	0.501	0.795	0.226	0.25
Cu	9.25	8.603	8.145	2.989	2.23	2.102	2.003	1.589
Ga	0.25	0.37	0.376	0.042	0.021	0.26	0.122	0.116
Fe	465.12	876.51	815.71	33.13	28.54	84.511	11.766	16.165
Ge	0.132	0.148	0.157	0.128	0.081	0.187	0.108	0.091
K*	4 868.72	4 052.17	7 193.51	1 491.31	2 246.12	3 923.13	2 023.72	3 865.98
Li	6.34	2.24	6.52	1.12	2.97	3.04	2.44	4.64
Mg*	812.70	906.44	1 073.83	544.90	450.82	527.12	316.70	327.92
Mn	29.13	57.60	32.96	5.72	4.53	7.543	5.084	3.477
Mo	0.162	0.124	0.168	0.065	0.059	0.157	0.042	0.064
Na*	80.65	83.54	80.94	53.88	55.74	57.28	29.07	50.37
Ni	3.876	2.244	5.137	1.94	1.38	0.496	0.183	0.149
P*	413.85	589.75	979.85	505.83	521.67	779.40	625.83	579.40
Pb	1.00	3.117	1.002	0.443	0.242	0.260	0.139	—
Sc	0.125	0.249	0.125	0.025	0.024	0.082	0.025	0.019
Se	0.130	0.146	0.131	0.108	0.091	0.193	0.093	0.090
Sr	19.26	7.606	12.91	7.353	5.212	3.468	1.695	1.500
Ti	9.127	13.34	21.175	0.503	0.494	1.674	0.224	0.397
V	1.249	2.119	1.378	0.063	0.062	0.253	0.032	0.015
Zn	19.51	15.96	16.92	12.099	11.98	5.420	4.775	4.219

* 为常量元素。

十一　画

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g) Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn		分析方法	文献
349	黄芪	广东	根	0.23	0.44	5.1	230	12.5		3.90		32.3	12.5		AAS	[1]
		华北	根	0.65	1.44	8.14	995.23	55.98		1.77	1.64		19.26	Cd 0.17, Li 5.06	AAS	[2]
		北京	根			9.0	316.9						18.6		AAS	[37]
		湖南	根	0.17	6.64	7.1	305	17.82		1.21		11.68	13.7	Ba 11.04	ICP	[10]
		内蒙	根			9.6	577.2	22.0		5.7		20.7	22.1		DEXRF	[15]
350	黄连	山西	根		0.0	22.0	273.4	17.9		3.9			102.6		AAS	[16]
		湖南	根	0.19	0.82	17.9	680	87.88	0.615	1.03	0.56	9.40	176	Be 18.79, Sn 0.23	ICP, AAS	[10]
		广东	根	1.60	N.D	28.0	280	118		3.40		22.0	90.0		AAS	[1]
		市售	根			8.7	71	24.81	0.33	0.75		34.85	20.4		AAS	[1]
351	黄芩	河北			14.6	8.8	133.4	16.3		8.0		71.8	21.0		DEXRF	[15]
		华北	根	0.49	0.44	10.54	95.07	43.11		1.36	2.11		19.51	Cd 0.32, Li 4.14	AAS	[2]
		湖南				8.7	71	24.81	0.33	0.75	1.31	34.85	20.4	Ba 87.12	ICP	[10]
		山西			5.4	9.0	268.1	1.9		6.1			14.5		AAS	[16]
352	黄柏	山西	皮		7.9	10.9	298.2	20.7		4.9			17.8		AAS	[16]
		北京	皮	0.59		1.93		6.37					7.58	Se 2.98	AAS	[12]
		广东		1.30	0.58	5.6	310	17.0		1:20		32.0	5.9		AAS	[1]
353	黄蘑	长白山野生	侧耳	0.09	2.87	4.29	239.90		0.75				35.0	Ca 937.8, Mg 1 193.6, Se 0.010 3, Ge 0.009 7	AAS	[93]
			亚侧耳	0.04	2.83	5.04	257.10		0.89				35.16	Ca 840.6, Mg 1 235.8, Se 0.010 3, Ge 0.009 4	AAS	[93]
354	黄菊花	山西	花		8.5	10.7	295.3	18.1		0			51.9		AAS	[16]
355	黄药子	山西				0.0	158.4	11.8		25.6			20.5		AAS	[16]
356	麻仁	贵阳市中药饮片厂	药用部分	0.090		0.415	2.472	2.022					1.597		AAS	[6]
357	麻黄	内蒙	药用部分			6.140	321.7	28.66					9.440		ICP	[26] [30]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
358	淡大云	内蒙	药用部分	0.150		15.40	307.7	5.42		0.56		19.7	13.1	Se 0.091, Al 386.4, V 0.410, Be 0.020, Br 9.300, I 0.400, F 64.00, Cd 0.100	ICP	[40]
359	猪毛菜	山东东营	药用部分			9.121	68.41	45.60	1.989	<0.84		85.66	29.64	V 0.558	AAS	[25]
360	雪兔子	青海格尔木雪山	花绒	0.16	2.22	11.73	20.05	30.25	0.57	4.15	2.06	12.96	24.16	Al 4.82, Se 1.39, Si 223.14, V 2.54	AAS	[68]
		青海格尔木雪山	花把	0.23	1.35	18.11	16.52	37.37	0.42	5.90	4.48	18.77	32.63	Al 3.14, Se 0.98, Si 145.72, V 3.78	AAS	[68]
		青海格尔木雪山	茎	0.14	2.38	21.03	15.03	20.44	0.28	11.78	3.70	80.45	9.49	Al 6.75, Se 1.27, Si 420.10, V 1.63	AAS	[68]
		青海格尔木雪山	叶	1.52	1.46	50.80	70.17	11.49	0.17	4.34	0.93	44.86	11.26	Al 5.83, Se 1.53, Si 354.51, V 0.82	AAS	[68]
361	亳白芍	安徽省亳州市	芍头	0.4	0.7	8.6	134.5	17.7		0.7	3.44	33.6	21.8	B 9.4, V 0.04, Al 133.6, Ba 11.8, F 55, Li 1.0, Cd 0.036, As 0.27, Hg 0.034, Se 0.018	ICP AAS	[69]
		安徽省亳州市	芍尾	0.4	0.4	6.0	37.8	16.3		5.9	2.43	35.0	21.2	B 6.2, V 0.03, Al 41.2, Ba 10.5, F 46, Li 0.9, Cd 0.038, As 0.22, Hg 0.020, Se 0.034	ICP AAS	[69]
		安徽省亳州市	芍身	0.4	0.5	4.7	55.1	9.2		0.4	2.02	38.0	17.4	B 7.8, V 0.52, Al 62.2, Ba 10.6, F 39, Li 1.0, Cd 0.027, As 0.34, Hg 0.018, Se 0.034	ICP	[69]
		安徽省亳州市	芍须	0.4	1.1	10.1	166.0	38.3		0.8	2.00	52.9	32.0	B 13.2, V 0.87, Al 169, Ba 14.1, F 34, Li 0.2, Cd 0.084, As 0.26, Hg 11.150, Se 0.07	ICP AAS	[69]
		安徽省亳州市	芍带皮	0.4	0.6	4.5	62.6	12.0		0.7	2.14	134.6	23.2	B 11.4, V 0.74, Al 62.3, Ba 19.6, F 32, Li 0.9, Cd 0.024, As 0.28, Hg 0.034, Se 0.032	ICP AAS	[69]
362	鹿角胶	湖北鄂州药厂	药用部分			0.62	31.32	1.18					31.59	Zn/Cu 51.0	AAS	[57]
363	蛇床子	湖北汉阳	药用部分	0.710		8.380	986.2	66.61		1.95		75.30	42.60	Be 0.080, V 2.3, Cd 0.150, Ba 14.200, Se 0.130	ICP	[40]
		北京				10.0	415						46.2		AAS	[37]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
364	黄芩	陕西	药用部分	0.502	7.93	10.34		18.0		1.41			42.3	V 3.01, Cd 0.201, B 43.3, Ge 2.01, Sn 17.4, Bi 0.301	ICP	[23]
		陕西	水煎液	0.083	1.10	1.38		3.18		0.400			6.47	V 1.20, Cd 0.033, B 3.93, Ge 0.167, Sn 2.18, Bi 0.050	ICP	[23]
		陕西	浸出液	0.110	1.45	1.83		4.21		0.529			8.55	V 1.59, Cd 0.044, B 5.20, Ge 0.220, Sn 2.89, Bi 0.066	ICP	[23]
		河北	药用部分		14.6	8.8	133.4	16.3		8.00			21.0		DEXRF	[15]
		华北	根	0.49	0.44	10.54	95.07	43.11		1.36	2.11		19.51	Cd 0.32, Li 4.14	AAS	[2]
		湖南	药用部分			8.7	71	24.81	0.33	0.75	1.31	34.85	20.4	Ba 87.12	ICP	[10]
		山西	药用部分		5.4	9.0	268.1	1.9		6.1			14.5		AAS	[16]
365	黄芪	西安市药材公司	药用部分		0.29	18.23	24.80	3.46				8.29	29.12		DEXRF	[27]
366	膜荚黄芪	西安市药材公司	药用部分		11.25	18.65	871.33	14.70		4.62	17.37		72.24	Ba 101.98, Cd 1.10, Sn 114.98, Al 367.68, Hg 28.27, B 5.8, Te 142.72	ICP	[70]
367	多序岩黄芪	甘肃南部	药用部分		11.09	19.29	4 092	30.58		6.75	24.49		71.46	Ba 107.44, Cd 1.42, Sn 204.63, Al 719.57, Hg 44.30, B 11.07, Te 168.65	ICP	[70]
368	太白岩黄花	甘肃南部	药用部分		9.95	13.99	917.04	18.39		5.17	21.81		50.01	Ba 118.19, Cd 1.30, Sn 204.63, Al 1067.97, Hg 36.31, B 4.10, Te 167.42	ICP	[70]
369	齿翅岩黄芪	陕西泰岑地区	药用部分		10.60	14.77	2 122.09	17.17		5.70	18.17		61.98	Ba 95.21, Cd 1.07, Sn 99.96, Al 292.63, Hg 35.76, B 4.42, Te 136.70	ICP	[70]
370	黄芪	广东	根	0.23	0.44	5.1	230	12.5		3.90		32.3	12.5		AAS	[1]
		华北	根	0.65	1.44	8.14	995.23	55.98		1.77	1.64		19.26	Cd 0.17, Li 5.06	AAS	[2]
		北京	根			9.0	316.9						18.6		AAS	[37]
		湖南	根	0.17	6.64	7.1	305	17.82		1.21		11.68	13.7		ICP	[10]
		内蒙	根			9.6	577.2	22.0				20.7	22.1		DEXRF	[15]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
371	滇黄精	贵州	药用部分			2.5	91.5	8.5					25		ICP	[71]
		四川	药用部分			1.5	131.5	10.5					20		ICP	[71]
		云南	药用部分			3.5	168.5	27.5					56		ICP	[71]
372	黄精	贵州	药用部分			3.5	14.1	11.5					49.5		ICP	[71]
		山西	药用部分			2.5	123.5	9.5					12.5		ICP	[71]
		河北	药用部分			4.0	92	19.5					30.5		ICP	[71]
		内蒙	药用部分			1.0	91	27.5					13		ICP	[71]
		浙江	药用部分		3.9	4.0	247.6	29.7				22.0	15.1		DEXRF	[15]
		广东	药用部分	N.D	0.38	4.3	400	30.9		N.D		16.6	22.5		AAS	[1]
		北京	药用部分	0.06		22.77		6.97					25.48	Se N.D	AAS	[12]
		北京	药用部分			4.7	290						218.7		AAS	[37]
		浙江	药用部分		3.9	4.0	247.6	29.7				22.0	15.1		DEXRF	[15]
373	囊丝黄精	贵州	药用部分			2.0	83.5	10					52.5		ICP	[71]
		浙江	药用部分			2.5	126.5	25.5					37		ICP	[71]
374	黄莲	四川石柱	药用部分	0.35	0.35	23.9	347	104	0.45	1.08	1.18	16.4	138		ICP	[29]
		四川峨眉	药用部分	0.29	0.74	21.2	236	98.7	0.31	1.23	0.56	10.2	140		ICP	[29]
		山西	根		0.0	22.0	273.4	17.9		3.9			102.6		AAS	[1]
		湖南	根	0.19	0.82	17.9	680	87.88	0.615	1.03	0.56	9.40	176	Be 18.79, Sn 0.23	ICP	[10]
		广东	根	1.60	N.D	28.0	280	118		3.40		22.0	90.0		AAS	[1]
		市售	根			8.7	71	24.81	0.33	0.75		34.85	20.4	Ba 87.12	AAS	[1]
375	菊花	广东	花	0.68	0.59	13.0	360	65.3		2.50		N.D	21.1		AAS	[1]
		华北	花	1.2	2.0	17.6	326.71	159.54		2.76	4.51		28.1	Cd 0.67, Li 18.35	AAS	[2]
376	野菊花	湖南	花	0.10	0.17	15.5	433	77.58	0.083	1.51	2.37	0.34	38.9	Ba 118.34	ICP	[10]
		山西	花		18.0	10.0	870	35.0		0.8			33.5		AAS	[16]
377	锁阳	广东		0.61	0.38	11.5	430	9.1		0.96		7.7	5.8		AAS	[1]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
378	猪苓	山西	多孔菌		3.9	5.9	372.2	10.8		18.6			11.1		AAS	[16]
		华北	多孔菌	2.21	2.37	7.76	346.53	61.23		3.00	8.39		10.91	Cd 1.30, Li 2.76	AAS	[2]
		北京	多孔菌	1.29		6.80		17.06					12.07	Se N.D	AAS	[12]
379	淮山	湖南			0.04	8.5	91	1.39	3.06	0.06			84	V 0.33	ICP	[10]
		广东		5.1		10.6	63	5.6	1.16	2.5	12	2.7	23	Al 160, B 6, Ba 5.6, Be 0, Mg 260, Se 0.02	AAS	[1]
380	麻黄	广东		1.28	0.76	7.7	640	37.3		3.24		145.8	13.8		AAS	[1]
		山西			14.0	4.0	115.4	12.4		3.7		263.5	9.2		DEXRF	[15]
		市售		0.25		4.3	470	32		5.1	1.3		9.2	Cd 0.037, Hg 0.035	AAS	[10]
381	寄生	市售	枝、叶			112	307.7	118.6					29.5		AAS	[35]
382	密蒙花	贵州				13.10		38.41					46.09	Se 0.001	AAS	[35]
383	鹿衔草	湖南	全草	0.53	2.15	6.1	1 513	9.60	0.12	1.87	0.50	15.12	43.4	Ba 29.73, V 2.65	ICP	[10]
384	菟丝子	山东			4.7	3.6	223.0	10.3		2.7		13.8	13.0		DEXRF	[15]
		华北		1.09	3.74	3.68	542.27	83.11		3.23	1.49		19.79	Cd 0.30, Li 18.81	AAS	[2]
		北京				7.7	550						25.9		AAS	[37]
		贵州				3.44		7.78					19.10	Se 0.0015	ICP	[35]
		河南南阳	药用部分	1.23		6.98	3 637	100.7		3.97		35.80	25.00	F 68.00, Be 0.19, Se 0.051, Br 6.40, V 5.83, Cd 0.10, Ba 20.60	ICP	[40]
385	银花	浙江	花		8.6	8.0	354.5	35.5		4.3		41.0	16.9		DEXRF	[15]

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
386	紫河车	河北	胎盘			2.981	242	1.170			1.886		94.13	Cd 0.603, Se 0.532	AAS	[56]
		北京				11.1	364.4						25.2		AAS	[37]
		浙江			6.0	9.7	270.6	19.4				17.6	85.3		DEXRF	[15]
387	紫苏	广东	叶	1.74	1.18	21.2	142	80.6		1.91		11.2	48.5		AAS	[1]
		市售	叶	0.58		20	840	180		13	2.3		47	Cd 0.044, Hg 0.039	AAS	[1]
			叶			17	460	180					50		AAS	[1]
388	紫苑	浙江			12.7	7.4	359.0	19.8		2.9		27.3	11.9		DEXRF	[15]
				1.08	1.06	19.7	137	42.7		1.91		2.2	18.2		AAS	[1]
389	紫花地丁	浙江	全草		12.1	4.1	330.0	29.9				23.1	15.1		DEXRF	[15]
390	紫根北子草	广东		1.52	0.78	8.4	2 280	121		1.91		104	30.9		AAS	[1]
391	番泻叶	市售	叶			7.7	310	37					29		AAS	[1]
392	蛤蚧	长春中医学院	身体	0.09	8.4	291	139.7	0.68		2.59	6.80	177	97.6	Al 118, Ba 284, Be 0.41, Cd 0.2, Zr 1.09	ICP	[38]
393	斑丽麻蜥	长春中医学院	身体	0.35	7.3	3.47	152.6	1.35		0.49	7.9	35.8	162	Al 129, Ba 7.8, Be 0, Cd 0.2, Zr 0.34	ICP	[38]
394	胡芦巴	贵州			6.3	7.8	84.2	12.1		4.5		17.3	20.9		DEXRF	[15]
395	款冬花	陕西			1.30	8.2	580.4	43.9		5.3		51.8	16.8		DEXRF	[15]
396	蛤壳	浙江					105.4					969.4			DEXRF	[15]
397	雅连	四川洪雅	药用部分	0.39	1.6			22.3		1.5	1.0			Se 0.015, Bi 4.020, Sb 0.020, Cd 0.14, Hg 0.030	AAS	[31]
		四川峨眉	药用部分	0.34	0.8			124		2.5	1.8			Se 0.025, Bi 4.030, Sb 0.030, Cd 0.23, Hg 0.040	AAS	[31]

续表

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
398	椒目	辽宁省凤凰山	种子	0.63	0.75	8.3	32.7	93.3		3.70			24.5	V 2.08, Se 0.002	AAS	[59]
399	鹅不食草	浙江	药用部分			17.60	4 036.0	200.6					64.10		ICP	[26]
400	紫胡	湖北宜昌	药用部分			42.90	2 623.00	141.00					32.70		ICP	[26]
401	葶苈子	江苏	药用部分			8.70	839.30	7.75					43.40		ICP	[26]
		广东	药用部分	1.01	1.06	6.7	485	53.2		1.40		N.D	51.6		AAS	[1]
402	葛根	湖南	根		0.76	9.2	74.0	6.34		0.74		15.84	6.3		ICP	[10]
		广东	根	N.D	0.47	4.3	130	4.8		0.66		N.D	21.1		AAS	[1]
		广东	根			5	207	46					18	Mg 200	AAS	[1]
		市售	根			5.0	55	4.5		2.2	0.26		23	Cd 0.33, Hg 0.012	AAS	[1]

十三　画

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
403	楤木	浙江临安	茎皮	1.4		11.7	356.2	34.9				228.3	107.1		AAS	[72]
		甘肃天水	根皮	0.4	2.2	14.2	1 358	55.1				38.0	55.9		AAS	[72]
		甘肃天水	茎皮	2.8		21.6	904.3	77.1				96.9	1 009		AAS	[72]
404	虎刺楤木	湖南黔阳	根皮	0.7	3.7	15.2	492.0	305.4				55.7	23.4	Cd 0.4	AAS	[72]
		湖南黔阳	茎皮		5.2	24.8	625.5	990.2				124.3	126.4		AAS	[72]
405	辽宁楤木	辽宁宽甸	概皮	3.1	0.8	27.6	721.2	46.2				79.0	52.0		AAS	[72]
		辽宁宽甸	茎皮	0.7		55.4	126.4	44.3				73.0	113.5		AAS	[72]
406	波缘楤木	湖南新宁	根皮	3.9	2.0	14.4	1 173.3	220.5				40.8	56.3		AAS	[72]
		湖南新宁	茎皮	0.8	4.8	16.9	117.9	282.7				43.3	117.8		AAS	[72]

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
407	棘茎楤木	湖南新宁	根皮	0.1		18.2	2 868	272.2				27.7	103.8		AAS	[72]
		湖南新宁	茎皮	3.3		23.4	505.4	156.7				48.5	80.3		AAS	[72]
		浙江临安	根皮	2.8	0.3	26.8	2 278.8	199.2				77.3	31.8		AAS	[72]
		浙江临安	茎皮	0.2		20.0	373.2	110.6				198.0	53.3		AAS	[72]
		湖南溆浦	根皮	3.5		14.2	1 409.2	256.8				19.5	28.4		AAS	[72]
408	头序楤木	湖南新宁	根皮	0.7	2.3	21.6	1 330.1	113.1				31.8	62.7		AAS	[72]
		湖南新宁	茎皮	3.7	1.3	20.8	205.2	168.0				57.3	135.4		AAS	[72]
409	黄毛楤木	广西梧州	根皮	2.6	0.3	24.7	2 030.2	636.8				48.1	92.9		AAS	[72]
		广西梧州	茎皮	2.5	3.0	21.5	223.4	719.6				53.3	105.6		AAS	[72]
410	太白楤木	陕西太白	根皮	1.7	7.8	17.5	2 659.1	101.0				19.8	31.4		AAS	[72]
		陕西太白	茎皮		6.2	157.8	332.7	18.6				70.7	75.7		AAS	[72]
411	槐米	山东枣庄	药用部分			18.20	135.5	25.53	1.476	3.440		16.20	52.44	Cd<0.24, V 0.551	ICP	[25]
412	蔻仁	越南	药用部分			45.30	440.60	185.90					70.00		ICP	[26]
413	蔻壳	越南	药用部分			7.62	1 266.0	325.30					88.20		ICP	[26]
414	蜂蜜	新疆	药用部分	0.06	0.064	<1.00	10.0	4.75					15.0	Se 0.08	AAS	[24]
415	蒲公英	黑龙江	带根全草			7.31	213.29	50.86					32.14	Si 140.70	AAS	[73]
		山西	全草		12.9	10.9	3 281.0	102.2		8.9			26.6		AAS	[16]
		浙江	全草		13.2	9.8	582.2	30.7		9.8		13.7	10.6		DEXRF	[15]
		华北	全草	3.82	9.99	27.17	846.64	332.83		8.95			39.14	Cd 0.87, Li 26.99	AAS	[2]
416	蜈蚣	山西	身体		3.4	38.3	573.4	2.2		5.0			359.3		AAS	[16]
417	魏桃草	北京	全草	1.12		11.37		214.36					54.49	Se N.D	AAS	[12]
418	褐苞薯蓣	福建永达	药用部	0.324	51.95	3.057		2.145		10.43	0.00	5.931	11.44	Ba 1.176, Be 0.034, Ce 1.122, Ga 1.069, Li 0.998, Nb 0.880, Th 0.440, Ti 1.217, V 0.283, Y 0.030, Yb 0.024, Zr 0.167	ICP	[74]

十四　画

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g) Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn		分析方法	文献
419	蝉蜕	北京市药材公司		2.0	6.0	947	4 386	365	<1	6.3	16.1	35.5	637	Al 3730, Mg 2968, Ba 49.2, Be < 0.2, Cd 0.6, La < 0.2, Ti 32.9, V 7.6, B 10.9	ICP	[75]
420	蝉金衣	浙江临安县市售		0.6	3.5	947	2 300	437	<1	3.3	12.6	3.2	292	Al 2600, Mg 589, Ba 16.5, Be < 0.2, Cd < 0.2, La < 0.2, Ti 14.7, V 4.1, B<10	ICP	[75]
		广东			3.6	60	960		3.8	62	164	8.8	4.8	Al 900, B 41, Be 40.2, Se 0.01	AAS	[1]
		山西			29.4	95.9	141.5	364.4		6.6			12.9		AAS	[16]
421	獐牙草	市售	草	0.95		11	550	95		4.2	1.6		49	Cd 0.13, Hg 0.023	AAS	[1]
422	猪签草	湖南	全草	0.33	0.41	9.6	263	183.53	0.25	0.93	0.31	25.14	21.4	Ba 77.31, V 0.48	ICP	[10]
423	鲜竹沥	浙江	药用部		1.7	1.5	22.0	14.9				0.7	6.7		DEXRF	[15]
424	酸枣仁	泰山	果肉		N.D	12.35	126.46	35.51					45.15	Mg N.D	AAS	[76]
425	槟榔	进口	药用部分	0.87	5.19	12.37	51.46	29.82	0.52	1.24	1.06	2.09	16.82	V 0.16, Te < 0.50, Be 0.01, Al 38.13, Ti 1.61, Ce 0.35, Bi 1.60, Cd 0.16	ICP	[77]
		广州产	药用部分	1.00	4.90	12.18	64.82	8.01	0.49	1.04	0.82	0.21	18.58	V 0.14, Te < 0.50, Al 41.04, Ti 1.91, Ce 0.33, Bi 1.90, Cd 0.16	ICP	[77]
		海南产	药用部分		5.91	14.10	49.20	28.66	0.59	1.06	<0.10	1.65	13.80	V<0.01, Sn<0.10, Te<0.50, Al 30.13, Ti 1.20, Ce<0.10, Bi 0.10	ICP	[77]
		海南	未成熟种子	4.42		8.62	25.37	26.04		1.13	2.21	2.24	8.92	V 0.54, Te 2.92, Al 1.23, Cd 0.03, Ti 0.39, Ce 1.90, Bi 2.39	ICP	[77]
		海南	果皮	1.55		4.47	44.36	17.35		0.98	1.92	11.36	31.49	V 0.29, Te 1.58, Al 30.99, Ti 2.09, Ce 0.77	ICP	[77]
		海南	花蕾	7.09		12.86	46.64	127.5		1.82	2.00	47.90	51.29	V 1.10, Sn 1.23, Te 7.74, Be 0.03, Cd 0.15, Al 7.33, Ti 0.19, Ce 2.24, Bi 3.89, As 1.23	ICP	[77]
		市售	果核			13.2	45	32.6					11.7		AAS	[1]
426	蜡皮蜥	长春中医学院	全身	0.17	6.95	493	203.4	1.35		1.96	5.94	101	136	Al 188, Ba 7.8, Be 0.25, Cd 0, Zr 0.88	ICP	[38]

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
427	薄荷	市售	叶			20	400	44					28		AAS	[1]
		市售	叶		0.6	8.0	360	181		0.3	0.9		29.9		AAS	[1]
		广东	药用部	1.67	1.37	18.9	2 280	90.7		3.24		50.3	30.9		AAS	[1]
428	蝙蝠葛	辽宁	药用部		0.43	9.00	737.0	0.034			0.43		126.0	Al 0.702	AAS	[78]
		湖北	药用部		0.39	9.00	484.0	0.035			0.36		107	Al 0.896	AAS	[78]
		湖北	药用部		0.60	10.25	737.0	0.026			0.36		95.5	Al 0.883	AAS	[78]
		湖北	药用部		0.26	10.5	193.0	0.026			0.11		14.75	Al 0.895	AAS	[78]
429	潼蒺藜	贵州				17.33		29.22					36.24	Se 0.002	ICP	[35]
430	槭叶草	东北	地下部	10.70	8.80	8.00		9.75	0.11	0.00		102.65	111.00	Sn 0.645, V 5.00, Ge 0.09, B 10.00, Se 0.53, Li 38.80, Rb 17.83, Al 1334.80	ICP	[79]
		东北	地上部	7.45	13.20	15.50		3.45	0.25	1.65		43.50	84.50	Sn 1.74, V 20.00, Ge 0.08, B 13.00, Se 0.00, Li 51.65, Rb 35.20, Al 1372.26	ICP	[79]
431	岩槭叶草	东北	地下部	6.60	4.30	8.50		7.50	0.06	4.45		68.55	64.00	Sn 1.12, V 20.00, Ge 0.06, B 11.50, Se 0.19, Li 6.70, Rb 11.80, Al 1245.68	ICP	[79]
		东北	地上部	7.30	44.34	22.00		4.75	0.00	0.05		57.00	47.00	Sn 0.18, V 5.00, Ge 0.09, B 6.50, Se 0.18, Li 38.90, Rb 44.34, Al 1117.66	ICP	[79]

十六　　画以上

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
432	鳖甲	贵阳市中药饮片厂	药用部分	0.100		0.135	3.169	0.084					2.108	Mg 107.6, Zn/Cu 15.615	AAS	[6]
		山西	壳		13.8	5.1	81.6	3.3		22.8			8.8		AAS	[16]
433	橙皮	市售	果皮	0.02		1.6	77	4.7		3.6	0.06		5.1	Cd 0.012, Hg 0.007	AAS	[1]
434	薏苡	市售	种子			6.5	120	24		6.7	0.13		17	Cd 0.002, Hg 0.008	AAS	[1]
		市售	种子	0.21		47	68	26					20		AAS	[1]
		市售	种子			3.0	38	29.74					130		AAS	[1]
435	藏红花	湖南	花	<0.5	12.02	20.85	5 298.62	156.77	7.15	2.46			48.94		AAS	[20]
436	薯蓣	河南开封	药用部位	0.616	33.83	0.08		7.578		17.65	0.00	6.431	20.77	Ba 3.653, Be 0.036, Ce 1.277, Ga 1.254, La 0.079, Li 0.019, Nb 0.919, Sc 0.00, Th 0.807, Ti 3.722, V 0.911, Y 0.061, Yb 0.039, Zr 0.222	ICP	[74]
437	薤白	广东市售	茎	0.07	0.68	8.4	0.58	30.7		0.51		3.0	21.1		AAS	[80]
438	壁虎(多虎)	长春中医学院	身体	0.32	6.54	174	151.7	1.35		1.96	3.25	7.4	95.7	Al 141, Ba 17.5, Be 0.20, Cd 0.14, Zr 1.7	AAS	[38]

第三节　中成药的元素含量

表 11-3-1　百年乐的无机元素测定结果(均值)

药物名称	被测元素含量(μg/g)					
百年乐	S	1.1	Fe	7.1	Ti	0.3
	P	95.9	Mn	1.6	Sr	0.17
	K	1 365.0	Na	1 040.0	Ca	106.0
	Zn	12.1	Si	6.2	Ba	0.41
	Mg	166.0				

注:1. 样品来源:广西中医学院。
　2. 分析方法:AAS 和 ICP/AES。
　3. 参考文献[64]。

表 11-3-2　地奥心血康中微量元素的含量(μg/g)

批次	Ca	Mg	Fe	Mn	Cu	Zn	Cr	Se
1	1 017.2	719.4	52.8	1.94	3.07	4.54	0.97	0.16
2	998.7	708.6	49.8	2.45	2.41	4.28	1.32	0.19
3	1 150.2	695.8	53.7	1.61	2.38	3.71	1.18	0.23
4	1 102.9	766.8	54.4	1.27	2.91	3.94	1.25	0.14
5	1 100.5	743.2	48.4	1.82	2.73	4.01	1.37	0.19
6	999.6	695.3	54.9	1.91	2.54	3.67	1.24	0.15
7	116.5	738.6	48.3	2.33	2.27	4.04	1.19	0.29
8	1 037.3	715.7	51.7	1.12	2.56	4.73	1.06	0.13
9	1 160.8	721.8	53.1	1.71	2.31	3.82	1.27	0.14
10	983.2	689.4	47.7	1.48	3.13	4.19	1.36	0.17

注:1. 样品来源:中科院成都生物研究所制药厂生产。
　2. 测定方法:ICP。
　3. 参考文献:[87]。

表 11-3-3　四个健脾方剂七种元素含量表(μg/g)

方剂	Zn	Mn	Fe	Ca	Mg	Cu	P
健脾丸	574	980	1 546	32 501	90 077	182	117 834
归脾丸	509	600	2 050	14 107	79 296	55	119 376
大安丸	327	385	892	101 195	61 087	97	78 440
实脾丸	266	660	1 226	61 824	42 875	78	50 642

注:1. 样品来源:武汉市第一医院。
　2. 分析方法:ICP/AES。
　3. 参考文献:[88]。

表 11-3-4　12 种中成药中 22 种无机元素的含量(μg/g)

药名	Fe	Cu	Mn	Zn	Na	Sr	Pb	K	Li	Al	Ca	Co
瓜子金冲剂	75.43	7.26	93.15	63.50	418.42	3.78		3 373.77	43.76	305.92	721.37	0.33
板蓝根冲剂	22.34	3.64	2.44	20.37	436.29	10.38	3.44	1 315.44	9.78	76.25	1 023.58	0.32
香砂养胃丸	1 156.91	33.01	124.57	38.60	1 915.40	46.08		3 401.10	169.75	581.47	10 413.75	2.45
壮腰健肾丸	912.08	9.54	36.81	18.83	593.70	8.17	3.57	3 609.43	67.49	303.94	2 610.95	0.18
乌鸡白凤丸	734.80	14.74	19.25	37.12	1 234.55	14.87	2.91	2 250.36	70.97	355.45	3 161.53	2.15
二至丸	430.05	15.90	22.93	218.37	893.99	9.13	4.13	17 561.81	1.57	429.39	2 862.75	
归脾丸	570.77	15.16	19.66	22.56	751.96	14.12	1.12	2 000.75	83.28	526.65	1 973.35	0.19
桔红丸	1 003.94	15.80	21.36	16.55	911.09	31.69	2.75	4 240.00	86.61	249.95	8 928.80	
金水宝胶囊	725.35	29.27	30.82	53.33	1 550.30	1.57	1.06	8 482.36	79.40	217.27	2 100.02	1.32
祛痰灵	6.17	0.62	1.48	16.48	461.91	0.92	0.65	56.61			1 005.54	
保儿康糖浆	13.06	0.87	1.18	7.17	304.79	1.27	0.58	281.14		4.35	2 549.40	
藿香正气水	10.49	1.54	2.69	4.73	108.27	0.91	0.21	961.59			957.79	
药名	Mg	Mo	P	Ni	Ga	Cr	Cd	Ba				
瓜子金冲剂	774.49		51.87	1.30		0.65	0.33	5.76				
板蓝根冲剂	457.76		10.00	0.48		0.44	0.36	0.64				
香砂养胃丸	1 443.79	1.51	16.81	4.25		8.66	0.31	17.92				
壮腰健肾丸	834.97	0.86	14.81	3.10		2.60	0.17	12.38				
乌鸡白凤丸	777.49	2.23	30.54	1.88		2.72	0.37	18.34				
二至丸	1 918.42		26.22	2.86	0.81	2.79	0.15	10.61				
归脾丸	1 049.99		30.50	2.06		4.48	0.14	12.07				
桔红丸	643.17	1.94	3.32	3.32	0.35	1.79	0.09	8.38				
金水宝胶囊	1 315.53		10.49	17.15		6.06	0.27	0.68				
祛痰灵	11.76		11.62		0.09		0.12	1.55				
保儿康糖浆	55.80		8.22			0.17	0.04					
藿香正气水	132.98		12.26	1.15		0.23	0.08					

注:1. 空格为未测出。
2. 样品来源:江西省各大药厂。
3. 分析方法:AAS 和 ICP/AES。
4. 参考文献:[89]。

表 11-3-5　八种中成药中的微量元素

药物名称	来源	分析部位	微量元素含量(μg/g)											分析方法	文献
			Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
萃仙丹	沈阳中药厂				0.5	467.5	98.0					45.4	Mg 3950.0	AAS	[91]
龟龄集	广东				13.33	1 566.67	121.67					80.00		AAS	[1]
金匮肾气丸	广东				5.00	269.64	55.36					36.61		AAS	[1]
六味地黄丸	广东				18.18	228.79	22.73					15.15		AAS	[1]
明目地黄丸	广东				8.92	533.12	18.47					20.38		AAS	[1]
六味地黄丸	广东				7.26	319.4	23.95					18.5		AAS	[1]
补中益气丸	广东				10.53	639.2	26.18					26.19		AAS	[1]
清宫寿桃丸	广东		0.6	1.6		1 993.2					240.7	131.6	Ba 146.4, As 11.3, Br 20.3, Cd 5.0, Hf 0.23, La 5.1, Rb 71.9, Sb 2.80, Sc 0.48, Cs 0.5, Eu 0.34, Sm 0.52, Sn 0.46, Te 0.015	AAS	[1]
附桂八味丸	广州中药一厂		0.702	4.742	3.772	279.087 4	68.202	4.178	0.982	2.134	21.124	24.694	Al 265.622, Ti 3780, Ba 9.228, Mg 783.360, V 0.368, Be 0.348, Cd 0.242	ICP	[1]
六味地黄丸	广州中药一厂		0.508	3.588	2.350	2 866.104	42.192	3.590	0.652	1.946	4.174	16.322	Al 190.344, Ti 1.168, Ba 5.572, Mg 671.462, V 0.224, Be 0.336, Cd 0.192	ICP	[1]

表 11-3-6　20 种治疗肝炎中成药中的元素含量(针剂 μg/mL;固体制剂 μg/g)

药物名称	生产厂家	Cu	Zn	Fe	Mn	Se	Co	K	Na	Ca	Mg
茵栀黄注射液	北京第四制药厂	0.3	0.5	5.0	0.3	0.001	0.3	8.92	2 782	25	13
复方丹参注射液	张家口市长城制药厂	0.3	0.5	12	0.3	0.005	0.1	415	835	25	118
肝炎灵注射液	江苏常熟制药厂	0.4	5.0	17	0.8	0.010	0.3	277	6 027	21	221
强力宁注射液	连云港东风制药厂	0.1	1.3	2.5	0.1	0.001	0.3	10	6 259	9.4	2.5
乙肝清热解毒冲剂	辽宁本溪第三制药厂	3.5	10	120	31	0.06	0.4	7 783	427	2 795	800
乙肝益气解郁冲剂	辽宁本溪第三制药厂	3.0	13	105	15	0.06	0.2	4 566	704	4 900	675
乙肝养阴活血冲剂	辽宁本溪第三制药厂	3.5	13	60	9.5	0.06	0.7	4 774	371	1 500	700
乙肝冲剂	辽宁本溪第三制药厂	1.0	6.0	35	4.0	0.04	0.1	1 951	56	438	180
复肝康冲剂	辽宁中药研究所制药厂	0.5	5.0	105	10	0.08	0.2	13 698	779	1 000	875
护肝片	黑龙江五常制药厂	13	25	1 700	58	0.06	1.6	15 566	7 418	4 700	13 281
复方益肝灵片	吉林汪清制药厂	9.0	7.0	140	7.0	0.06	0.9	1 245	1 892	700	17 969
肝复灵片	河北宽城制药厂	6.0	30	330	23	0.06	0.9	9 132	1 409	2 750	25 781
复方树舌片	吉林洮南第二制药厂	6.5	9.0	130	46	0.08	0.9	21 533	1 706	4 450	8 125
甘草甜素片	长沙市中药一厂	2.5	9.0	140	3.5	0.04	0.9	8 613	1 558	338	12 500
齐墩果酸片	长沙市中药一厂	2.5	2.0	70	2.0	0.02	0.1	42	223	188	3 938
益肝灵片	北京第四制药厂	1.0	3.0	40	1.5	0.04	0.4	42	19	275	3 500
灭澳灵片	长春市中药厂	13	65	300	18	0.1	0.7	6 123	278	3 500	5 688
肝必复胶囊	吉林大学洮南联合制药厂	105	25	220	56	0.1	2.1	20 755	37 090	4 650	2 250
心肝宝胶囊	河北保定制药厂	8.0	140	290	20	0.08	0.6	15 047	1 298	700	1 938
复方丹参片	广东茂名市大星制药厂	8.0	19	260	11	0.04	0.7	2 325	278	925	7 812
固体制剂均值		11.63	23.8	252.81	19.72	0.06	0.71				

注:1. 样品来源:唐山市传染病医院药房提供,购自唐山市医药公司或国营药厂。

2. 分析方法:AAS 和 FS。

3. 参考文献:[90]。

第四节　中药炮制辅料中的元素含量

辅料样品来源

白酒：昆明市酿酒厂出品(清酒)，55°；

黄酒：上海练塘酒厂出品，顺德桥桥甲级黄酒，16°；

加饭酒：浙江绍兴酿酒总公司出品，含醇量 18%；

山西老陈醋：山西省清徐第二醋厂出品；

云南东川醋：东川市酱菜厂制；

昆明醋：昆明双龙桥酱菜厂制；

蜜：昆明官渡区生产，未炼；

盐：市售食用精盐；

芝麻油：眉山县眉青食品加工厂；

羊脂油：昆明产，凝结块羊脂；

米泔水：昆明本地米淘米水；

鳖血：取活鳖，颈动脉放血，取血；

灶心土：取烧百草之灶心土。

牛胆汁：取黄牯牛鲜胆汁；

明矾：市售药用明矾；

稻米：昆明本地米；

麦麸：小麦种皮；

萝卜：市售萝卜；

黑豆：大豆黑色种；

甘草：宁夏一等甘草；

面粉：市售小麦粉；

豆腐：市售豆腐块；

姜：市售生姜；

蛤粉：市售药用蛤粉；

滑石粉：市售药用滑石粉；

细砂：取河中细砂，洗净；

表 11-4-1　22 种辅料(26 个样品)中的元素测定结果(μg/g)

元素 / 辅料	Zn	Cu	Fe	Co	Ni	Mn	Mg	K	Ca	Pb	Cd
萝卜	110	11	28	10		1.5	450	1 000	750		
黑豆	33	14	20		60	1	670	750	430		
甘草	335	11	60	7.5	35	1.5	300	275	200		
稻米	9	6	8			1	40	6.5	20		
麦麸	84	15	40			5.5	390	65	130		
面粉	10		4				35	15	40		
豆腐	21	12	40				750	19	600		
白矾							1.5				0.5
蛤粉	15	10	350	21	60	22	350	85	4.6%	0.5	2
滑石粉	180	18	100	23	55	4	4%	160	4%	7.5	4
细河砂	8.9		110			7.0	150		0.2%		
细山砂	1.7		210	2	7	7.5	90		1.3%		1.0
灶心土	10.3	5.8	300	3	6.5	120	4 500	20	1.3%	8.5	2.5
清酒								1.3	5.0		
黄酒	3.6		3.0			1.5	3.7	30	20		
加饭酒	3.0	0.4				1.0	100	60	13		
山西醋	8.0	0.3	13			5.2	30	40	13		
昆明醋	19		3.0			0.29	60	20	6.5		
蜜	0.62		0.04				8.5	1.25	12		
盐	3.3		2			2	34	150	150		
生姜汁	0.43	0.20	0.20				65	7.0			
羊脂油	47										
牛胆汁	1.0						25	90	20		
米泔汁	0.13		0.10				550	140	5		
芝麻油	15	2.2					2				
鳖血	3.6	1.4	15.5				24	105	30		

注：1. 分析方法：AAS。

2. 参考文献：[92]。

参 考 文 献

[1] 冯宗榴等主编，(1987)，现代微量元素研究，中国环境科学出版社.
[2] 周济桂等，(1986)，全国第三届微量元素与健康学术会议论文集，(杭州).
[3] 李荣谱等，(1986)，中成药研究，(8)，17.
[4] 刘建国等，(1995)，广东微量元素科学，**2**(9)，48.
[5] 赵霖等，(1990)，微量元素，(2)，53.
[6] 陈广源等，(1990)，微量元素，(2)，43.
[7] 李素芬等，(1995)，广东微量元素科学，**2**(3)，43.
[8] 汪学昭等，(1993)，微量元素与健康研究，**10**(4)，25.
[9] 王强等，(1988)，微量元素，(2)，35.
[10] 李惠明等，(1986)，全国第三届微量元素与健康学术会议论文集，(杭州).
[11] 赵春桂等，(1988)，中药通报，**13**(9)，38.
[12] 吴炳辅等，(1984)，北京医学院学报，**16**(1)，58.
[13] 陈英洋等，(1988)，全国第四届微量元素与健康学术会议论文集，(广州).
[14] 李天佑等，(1988)，微量元素，(1)，44.
[15] 夏元初等，(1987)，现代应用药学，**4**(3)，17.
[16] 张志明等，(1987)，微量元素，(4)，44.
[17] 苏正宏等，(1988)，全国第四届微量元素与健康学术会议论文集，(广州).
[18] 黄畅生，(1988)，微量元素与健康研究论文集，中华医学会湖南省微量元素与健康研究会，106.
[19] 朱有昭，(1983)，药物分析杂志，**3**(4)，214.
[20] 尹鲁生等，(1988)，微量元素与健康研究论文集，中华医学会湖南省微量元素与健康研究会，95.
[21] 赵余庆等，(1993)，中国药学杂志，**28**(2)，77.
[22] 费文宇等，(1995)，广东微量元素科学，**2**(8)，58.
[23] 段玉峰等，(1993)，中国药学杂志，**26**(7)，396.
[24] 朱滨等，(1992)，微量元素与健康研究，(4)，27.
[25] 袁伯勇等，(1994)，微量元素与健康研究，**11**(4)，32.
[26] 汤学军等，(1993)，微量元素与健康研究，**10**(1)，25.
[27] 喻长远等，(1995)，微量元素与健康研究，**12**(2)，26.
[28] 褚伟等，(1993)，微量元素与健康研究，**10**(4)，25.
[29] 叶毓琼等，(1993)，微量元素与健康研究，**10**(1)，29.
[30] 管竞环等，(1989)，微量元素，(4)，30.
[31] 周碧珍等，(1990)，微量元素，(3)，45.
[32] 王世民等，(1989)，微量元素，(1)，49.
[33] 巢志茂等，(1992)，微量元素，(1)，41.
[34] 曹共明等，(1988)，全国第四届微量元素与健康学术会议论文集，(广州).
[35] 徐径采等，(1987)，微量元素，(2)，23.
[36] 杜晓阳等，(1988)，全国第四届微量元素与健康学术会议论文集，(广州).
[37] 刘熙政等，(1985)，中西医结合杂志，**5**(4)，235.
[38] 张兆林等，(1983)，中草药，**14**(12)，10.
[39] 郑亚玉等，(1986)，微量元素，(4)，53.
[40] 朱梅年等，(1989)，微量元素，(3)，41.
[41] 黄绍铨等，(1993)，微量元素与健康，**10**(2)，33.
[42] 孙家美等，(1987)，海洋药物杂志，(3)，25.
[43] 朱梅年等，(1990)，微量元素，(3)，35.
[44] 刘青云等，(1986)，中成药研究，(1)，32.
[45] 吴廷俊等，(1988)，中药通报，**13**(10)，40.
[46] 吴二喜等，(1988)，微量元素与健康研究论文集，中华医学会湖南省微量元素与健康研究会，93.
[47] 杨志孝等，(1992)，微量元素与健康研究，(3)，55.

[48] 余南才等,(1988),全国第四届微量元素与健康学术会议论文集,(广州).
[49] 葛均,(1987),老年学杂志,7(4),49.
[50] 李尚德,(1995),广东微量元素科学,**2**(8),61.
[51] 吴志勤等,(1992),微量元素与健康研究,(2),33.
[52] 李宏伟等,(1995),广东微量元素科学,**2**(8),66.
[53] 杨美东等,(1988),全国第四届微量元素与健康学术会议论文集,(广州).
[54] 周济桂等,(1988),微量元素,(1),48.
[55] 曹共民等,(1988),全国第四届微量元素与健康学术会议论文集,(广州).
[56] 孟夏林等,(1988),全国第四届微量元素与健康学术会议论文集,(广州).
[57] 黄必胜等,(1991),微量元素,(4),56.
[58] 杨福安等,(1989),微量元素,(4),38.
[59] 伊霞等,(1992),微量元素,(1),38.
[60] 段文军等,(1995),微量元素与健康研究,**12**(3),32.
[61] 叶毓琼等,(1989),微量元素,(4),39.
[62] 张兆林等,(1985),微量元素,(4),22.
[63] 朱甘培,(1990),微量元素(1),47.
[64] 诸葛纯英等,(1989),微量元素,(4),42.
[65] 郭巧生等,(1989),微量元素,(1),46.
[66] 沙德智等,(1988),药物分析杂志,**8**(3),143.
[67] 陈建伟等,(1995),广东微量元素科学,**2**(5),61.
[68] 余建华等,(1992),微量元素与健康研究,(4),28.
[69] 薛建海等,(1990),微量元素,(4),52.
[70] 赵长琦等,(1992),微量元素与健康研究,(2),35.
[71] 金孝奎等,(1990),微量元素(3),42.
[72] 汪学昭等,(1995),微量元素与健康研究,**12**(3),37.
[73] 李秀珍等,(1993),微量元素与健康研究,**10**(3),23.
[74] 杭悦宇等,(1988),中药通报,**13**(7),37.
[75] 李燕等,(1993),微量元素与健康研究,**10**(3),22.
[76] 许洛等,(1988),微量元素,(1),58.
[77] 林励等,(1995),广东微量元素科学,**2**(6),69.
[78] 关雄泰等,(1988),全国第四届微量元素与健康学术会议论文集,(广州).
[79] 李恩英等,(1991),微量元素,(4),57.
[80] 王萍等,(1994),微量元素与健康研究,**11**(3),37.
[81] 阎静等,(1996),广东微量元素科学,**3**(1),55.
[82] 赵中杰等,(1983),药物分析杂志,**3**(4),243.
[83] 丁先露等,(1994),微量元素与健康研究,**11**(2),31.
[84] 徐立英等,(1993),微量元素与健康研究,**10**(3),50.
[85] 黄东亮等,(1995),广东微量元素科学,**2**(3),37.
[86] 孙静均等,(1987),中国矿物药研究,中国地质大学(武汉).
[87] 陈丽霞等,(1995),广东微量元素科学,**2**(6),67.
[88] 曾洪玉等,(1994),微量元素与健康研究,**11**(1),42.
[89] 张奇凤等,(1995),广东微量元素科学,**2**(7),62.
[90] 张羽忠等,(1994),微量元素与健康研究,**11**(4),32.
[91] 赵喜等,(1993),微量元素与健康研究,**10**(3),20.
[92] 李正宇等,(1995),微量元素与健康研究,**12**(1),25.
[93] 曹瑞敏等,(1995),中国药学杂志,**30**(3),136.

第十二章　中国矿物药中的元素含量

本章收集了近几年来国内报道的、有代表性的、而且为现在临床使用的中国矿物药的元素测定数据。

药材的加工、炮制质量均符合规范要求；保管严格，没有混杂现象，绝大多数产地明确。其中，部分药物还作了X光衍射测定，以确定其矿物成分。

元素含量的测定方法一般采用等离子光谱法、原子荧光法、原子吸收法，部分采用中子活化法，精密度为 10^{-6}g 或 10^{-9}g 级。

样品处理方法分固体和煎煮液两种，在表内的栏目中标有"固"或"液"，即指"固体样品"或"煎煮液"。

固体样品以2g原样经过处理后，测定其中的各种常量元素和微量元素含量。液体样品则采用煎煮液。煎煮液的原样同样为2g，煎煮1.5h，然后将煎煮液定容至100mL，在100mL溶液中测出各种常量元素和微量元素含量。为了简略起见，来源于参考文献[5]的数据均未在数据表上标明文献号和含量单位。在固体样品中是每2g样品中的微克数，在煎煮液样品中是每2g样品处理成100mL煎煮液后测定其中的微克数（见文献[5]）。

第一节　天然金属类矿物药中的元素含量

本节天然金属类矿物药包括：炉甘石、水锌矿、石牛黄、赭石、磁石、自然铜、朱砂、黄铁矿、磁黄铁矿、代赭石、赤铁矿、禹粮石、蛇含石、无名异、软锰矿、硬锰矿、菱铁矿。

表 12-1-1　炉甘石、水锌矿水煎液元素含量（μg/g）

矿种 / 元素	炉甘石（生）	炉甘石锻水心	水锌矿（生）	水锌矿锻400℃	水锌矿锻水心	菱锌矿（生）	菱锌矿锻800℃
Pb	0.32	0.17	0.12	0.20	0.03	0.91	0.22
Cd	0.38	3.6	0.19	0.28	1.00	2.38	20.42

表 12-1-2　生煅、煅后水心样品分析结果（μg/g）

矿种 / 元素	炉甘石（生）	炉甘石锻水心	水锌矿（生）	水锌矿锻400℃	水锌矿锻水心	菱锌矿（生）	菱锌矿锻800℃
Cu	70.00	74.00	49.00	55.00	24.50	6.00	13.50
Mn	75.55	150.50	476.70	547.40	81.20	2 070	3 600
Co	1.14	4.41	10.07	20.07	1.67	9.09	13.51
Ni	25.50	49.60	57.45	100.00	41.16	3.30	5.26
Cr	1.50	3.50	24.50	50.00	8.25	1.00	5.75
As	17.25	68.58	64.4	70.42	26.32	5.88	7.79
Ag	1.10	1.25	1.05	1.50	1.40	0.90	1.08
Fe	0.25	0.41	1.15	3.25	0.75	0.58	1.64
K	0.030	0.119	0.324	0.513	0.101	0.053	0.340
Ca	0.180	0.790	0.200	0.450	0.400	0.480	0.950
Mg	0.023	0.425	0.155	0.293	0.010	0.215	0.496
Pb	2.360	1.520	0.870	1.030	0.410	0.920	0.460
Cd	0.040	0.200	0.090	0.015	0.058	0.095	0.018

注：1. Cu, Mn, Co, Ni, Cr, As, Ag 用"μg/g"表示；Fe, K, Ca, Mg, Pb, Cd 用"%"表示。

2. 参考文献[1]。

表 12-1-3　炉甘石、石牛黄中微量元素含量(μg/g)

编号	药物名称	来源	分析部位	微量元素											分析方法	文献
				Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
1	炉甘石	广西	固体	39.2	28	3 116	26 591	1 038	114	194	39 360	18	318 000	Se < 2, V 164, Li 36, Be 1.1, Cd 2600, Zr 72, Nb 30, Ti 815	ICP	[2]
		应山	固体	41	14	860	20 143	403	390	200	28 177	24	171 600	Se < 2, V 58, Li < 10, Be 0.84, Cd 1560, Zr 20, Nb 22, Ti 1319	ICP	[2]
		广西	固体	38	24	411	27 137	261	172	118	6 182	24	284 400	Se < 2, V 182 Be 0.84, Cd 5400, Zr 54, Nb 23, Ti 256	ICP	[2]
		柳州	固体	< 10	46	104	3 432	276	< 5	68	18 194	16	384 400	Se < 2, V 56, Li 24, Be 0.23, Cd 4800, Zr 14, Nb 38, Ti 80	ICP	[2]
		融安	固体	27	< 5	172	4 056	108	< 5	86	1 838	2	1 005 600	Se < 2, V < 5, Li < 10, Be 0.041, Cd 5200, Zr < 10, Nb 16, Ti 19	ICP	[2]
2	石牛黄	内蒙	固体	59	98	319	5 333	9 447		156	312	120	246	Se < 2, V < 474, Li 24, Be 3.2, Cd 92, Zr 178, Nb 40, Ti 1558	ICP	[2]

表 12-1-4　赭石、磁石和自然铜中 8 种微量元素的含量(μg/g)

样品		微量元素							
名称	产地	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
赭石	河北赤城	10.8	28.1	33.6	7.4	34.9	13.4	29.8	47.8
	山东厉城	9.2	21.9	3.5	6.4	1 326	12.7	71.2	47.2
	四川	7.7	28.2	4.3	21.6	320	15.6	113	132
	四川	10.0	28.0	4.0	5.4	300	12.6	21.2	48.3
磁石	河北赤城	9.3	33.9	49.0	17.8	157	33.1	20.9	55.4
	河北赤城	9.4	35.9	59.5	21.9	268	40.4	31.9	76.4
	山东厉城	10.6	115	19.0	17.8	705	48.4	12.5	51.7
	湖北	11.0	41.2	48.1	17.8	185	37.3	15.9	95.6
	湖北	10.7	40.1	202	12.5	450	41.5	20.8	234
自然铜	北京门头沟	10.4	187	24.2	60.6	69.3	146	24.2	165
	四川	11.0	303	18.4	11.0	59.7	112	12.8	186
	四川	13.7	111	34.2	10.2	49.5	117	12.0	958
	陕西	10.7	111	17.8	24.5	64.3	92	14.2	160

表 12-1-5　赭石、磁石和自然铜的发射光谱分析结果

样品	产地	元素及其含量				
		>1%	1%～0.1%	0.1%～0.01%	0.01%～0.001%	<0.001%
磁石	河北	Fe, Si	Al	Fe, Mg, Ti, Zr, Ba	Pb, Zn, Cr, Ni, Co, Mn, Sr, V	Be, Ga, Mo, Cu, Cd
磁石	山东	Fe, Si	Al, Ca, Mn	Mg, Ti, Ba	Pb, Zn, Co, Sr, Zr	Be, Ga, Mo, Cu, Cd, Ni, Cr
磁石	河北	Fe, Al	Si, P	Ca, Mg, Ti, V, Na, As	Cu, Pb, Zn, Cr, Ni, Co, Mn, Ga, Ge, Y, Mo, Zr, Ba, Sr	Be, Cd, Yb
磁石	山东	Fe, Al	Ca, Mg, Si	Mn, Ti, P	Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Ga, Y, Mo, Zr, Ba, Sr, Na	Cr, Cd, V, Ge, Yb
自然铜	四川	Fe	Al, Ca, Si, As, Ti	Mg, Zr, Co, Na, P	Cu, Pb, Zn, Ni, Mn, Y, Mo, Zr, Ba, Sr	Cr, Cd, V, Ga, Yb
自然铜	四川	Fe, Ti	Si, As	Al, Ca, Mg, Pb, Co, P	Cu, Zn, Ni, Mn, Y, Mo, Zr, Ba, Sr, Na	Cr, Cd, V, Ga, Yb

注：参考文献[3]。

表 12-1-6　磁朱丸、磁石、朱砂微量元素对比表(μg/g)

元素＼矿种	磁朱丸	磁石	朱砂
P	8294.5	4.2	0.0
Mn	18.24	0.3	0.3
Zn	6.37	1.2	6.0
Sn	7.46	0.0	1.2

注:参考文献[4]。

表 12-1-7　密陀僧、磁石、朱砂的微量元素含量(μg/g)

药物名称	来源	分析部位	微量元素											分析方法	文献
			Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn			
密陀僧	广东省药材公司	药用矿石	1.28	14.7	671.1	281.9	36.4	1.32	2.93		9.33	101.6	Ca 6381.4, Mg 1440.9, Na 796.3, K 2052.4, Al 638.7, Ba 39.7, Ti 338.6, Cd 1.15, V 6.44	AES-ICP	[3]
密陀僧	兴宁药材公司	药用矿石	1.91	8.5	524.1	437.1	16.7	1.74	6.57		3.52	137.3	Ca 5842.7, Mg 1056.6, Na 644.7, K 1838.3, Al 786.7, Ba 50.8, Ti 213.9, Cd 3.52, V 3.93	AES-ICP	[3]
密陀僧	梅州市药检所	药用矿石	0.88	17.6	787.9	313.6	29.6	2.13	113.32		6.41	97.4	Ca 4019.3, Mg 1361.9, Na 1128.5, K 2325.6, Al 513.4, Ba 33.7, Ti 256.7, Cd 2.94, V 5.51	AES-ICP	[3]
密陀僧	增城市药检所	药用矿石	1.34	19.8	463.7	293.8	27.4	1.47	7.76		3.87	142.8	Ca 6170.1, Mg 915.7, Na 967.3, K 1785.3, Al 369.6, Ba 40.3, Ti 256.7, Cd 2.94, V 5.51	AES-ICP	[3]
磁石	上海	固体	121	36	81	277 000	619	52	156	102	24	448	Se<2, V 280, Si 57029, Al 13548, Ba 58, Ti 599, Nb 32, Cd 104, Be 2.3	AES-ICP	[2]
磁石	上海	煎煮液			1.6	22	0.3	0.1		0.2	1.6	1.2	As 0.1, Al 43.9, Ti 0.10, Nb 0.29, Ge 0.1	AES-ICP	[2]
磁石	山东	固体	69	974	1 147	99 000	2 013	1 72	560	538	3 530	552	Se< 2, V 366, Ti 528, Nb 90, Zr 930, Cd 36, Be 7.2, Li 48, La 958, Y 110, Yb 38	AES-ICP	[2]
磁石	应山	煎煮液	0.1		13	3.3	39.3		0.3		0.2	18	As 0.4, Ba 1.7, Cd 0.1	AES-ICP	[2]
朱砂	山西	煎煮液	0.03	0.15	0.13	4.4	0.15	0.98	0.02		0.03	0.3	V 0.2, Sn 0.06, Ba 4.06, Ti 0.05, Nb 0.03, Zr 1.04, Bi 1.18	AES-ICP	[2]
朱砂	湖南	煎煮液	0.13	<50	<5	1.21		1.8	0.10		1.5	<10	V<25, Ba 294, Nb 3.88, Zr<25, Bi 0.0	AES-ICP	[2]
朱砂	贵州	煎煮液	<5	2	0				<10		2	12	Ba 30, Nb<10, Zr 0.0, Bi 0.0	AES-ICP	[2]

注:K, Ca, Mg, Na 为宏量元素。

表 12-1-8　磁石元素含量表

顺序号	名称	产地	岩矿鉴定	X衍射结果	常量元素 Ca		Mg		K		Na		P		S		Fe	
					固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	磁石	上海		赤铁矿、石英	2 287	502.1	1 930	9.1	930		3 264	74	1 131	4.2			277 000	22
2	磁石	英山		赤铁矿		27.9		8				14.2						3.3
3	磁石	山东	安山岩	辉石、安山岩	165 810	936.8	29 292	222.8	86 828	13	41 249	67.3	20 080		497 600		99 000	
4	磁铁矿	教学标本			151		126.9				37.5							

顺序号	微量元素 Zn		Cu		Mn		Co		Ni		Se		Cr		Mo		V		Sr		Sn		As		Si		Al	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	448	1.2	81	1.6	619	0.3	121		156		<2		36		52	0.1	280		24	1.6				0.1	57 129		13 518	43.9
2		18		13		39.3		0.3		0.2										0.2				0.4				
3	552		1 147		2 013		69		560	0.3	<2		974		172		366	0.7	3 530	11.2				0.2	318 915		126 168	5.1
4				0.3		0.1										0.1		0.1		1.2								0.1

顺序号	微量元素 Ba		Ti		Nb		Ta		Zr		Bi		Sb		Cd		Be		Pb		Ag		Li		Ga		Ge	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	58		599	0.1	32			0.0	34	0.0		0.0		0.0	104		2.3		102	0.2	<10		<10					0.1
2		1.7						0.2		0.0		0.0		0.0		0.1				0.3								
3	19 252	418.5	528		90			0.2	930	0.0		0.0		0.0	36		7.2		538	0.2	<10		48	0.1				
4		8.1						0.1		0.2		0.0		0.5						0.2						0.1		0.7

顺序号	微量元素 La		Ce		Nd		Sm		Dy		In		Y		Yb		Sc		Cd	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	58												14		28					
2										0.1										
3	958												110		38			0.1		
4								0.1				0.3								0.1

表 12-1-9 朱砂元素含量表

顺序号	样品号	名称	产地	岩矿鉴定	X衍射结果	常量元素									
						Ca		Mg		K		Na		P	
						固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	3	朱砂	山西												
（复查）		朱砂				14	6.54	2 412	0.85	129	0.18	312		<2	
2	82	朱砂	湖南				13.7		2.3		77.3		25.2		3.2
3	153	朱砂	贵州												

顺序号	氧化物																			
	MnO		TiO_2		P_2O_5		K_2O		Na_2O		SiO_2		Al_2O_3		CaO		MgO		Fe_2O_3	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1																				
（复查）								406		76						2 000		200		
2	574	0	58	0			240	76	56	36	4 858		586	106	827	550	622	256	6 143	70
3																				

顺序号	微量元素																											
	Co		Ni		Se		Cr		Mo		V		Sr		Ba		Ti		Nb		Fe		Zn		Cu		Mn	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	7.2	0.03	72	0.02	<2		<5		<5		<5	0.2	8	0.03	1 312		117	0.05	20	0.03	2 937	4.4	1 400	0.3	54		92	0.15
复查		0.13		0.16				0.15		0.98		0.128		0.058		4.06		0.077		3.83		1.21				0.13		0.12
2		<5		<10				<50		1.8		<25		<5		294				<10				<10		<5		
3	10		5	0	17		24	2	3.4				72	2	116	30			4				1 292	12	49	0		

续表

顺序号	微量元素																											
	Ta		Zr		Bi		Sb		Cd		Be		Hg		Pb		La		Ce		Sm		Y		Yb		Nd	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1		0.00	<10	0.0		0.0			10		<0.05		172	2 800	<10		24						<10		<10			
复查		2.07		1.04		1.78		0.24	0.32		0.39	0.005 8				0.48		0.22		1.02		0.34		0.02		0.009		0.46
2		0.0		<25		0.00						<0.1		5 500				<10										
3		0.00	4	0		0.0			56						58	0												

表 12-1-10　自然铜、黄铁矿、磁黄铁矿等元素含量表

顺序号	名称	产地	岩矿鉴定	X 衍射结果	常量元素											
					Ca		Mg		K		Na		P		S	
					固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	自然铜	江西		黄铁矿	100	1 964.60	1 568	420.19	1 328	383.3	3 264	1 325.2	1 658	8.2		
2	自然铜	应山		黄铁矿	2 859	2 442.6	3 739	968	10 957		3 858	888.8	2 793			
3	黄铁矿	重砂			2 001	119.4	796	41.5	1 992		504	7.2	960		640 000	
4	黄铜矿	重砂			5 432	32.6	4 221	10.1	294		490		3 927	2	646 000	
5	黄铁矿	教学标本				71.8		46.7				6.1		41.4		
6	磁黄铁矿	教学标本				392.7		76.5		789.3		14.4		22.9		
7	镍黄铁矿	教学标本				1 080.6		6.6				7.2				
8	黄铜矿	教学标本				301.9		296.9				14.5				
9	赤铜矿	教学标本				107.6		23.2				14.6				
10	斑铜矿	教学标本				930.4		9.8				25.6				
11	辉铜矿	教学标本				349.1		63.4				341.1				
12	黝铜矿	教学标本				519.6		95.6				13.0				

续表

顺序号	常量元素				微量元素													
	F		Cl		Fe		Zn		Cu		Mn		Co		Ni		Se	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1					1 071 400	6 216.25	158	287.88	94	0.92	619	45.64	482	47.10	400	33.12	5.6	
2					861 800	6 798.9	264	38.7	65		232	37.4	158	7.1	142	5.2	2	
3					864 200	409.9	484	22.8	2 522	37.9	124	5.1	<10		106		<2	
4					825 600	22.9	9 122	1	437 600	2.6	356	3.8	6.9	0.9	280	0.3	<2	
5						3 546.9		718.1		152.9		2.5		0.9		5.7		
6						3 391.9		249.1		8.3		25.0				3.6		
7						3 429.9		70				49.7				9 228		
8						4 907.9		519.7		4.7		0.6		10.1		13.8		
9						2.9		1.8		29.5		0.4		0.1		0.5		
10										0.5		0.4						
11								1.2		0.8		1.2		0.1		0.3		
12					2.1					0.5		3.0						

顺序号	微量元素																			
	Cr		Mo		V		Sr		Sn		As		Si		Al		Ba		Ti	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	152	0.35	<5	0.2	66		24	5.81		1.75	29.2		26 364		56 09	23.12	242		4 436	0.33
2	96		144		72	2.8	40	5					65 910		20 216	39.8	212		3 837	
3	36		<5		8	0.2	8	0.2			0.2		71 613		6 033	47.9	52		1 679	
4	208		<5		60		10	0.4			0.1		23 466		1 482		70		1 439	
5						1.3		0.1								12.7				
6						1.8		1.7								12.2		11.4	0	0.1
7						1.3		1.1										21.8		
8						1.9		0.4										4.4		
9								1.2										1 018		
10				0.2				3.4				1				5.5		25.0		
11				0.1				1.1								1.6		28		
12				0.1		0.1		2				315.9				9		70		

顺序号	微量元素															
	Nb		Ta		Zr		Bi		Sb		Cd		Be		Dy	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	37.3			0.0	22	0.41		0.00		0.37	104	0.09	0.42			0.21
2	44.3			0.0	198	0.0		0.0			144	1.2	0.76			0.1
3	38			0.0	30	0.0		0.0		0.1	26	0.2	0.44			
4	120			0.0	60	0.0		0.1			56		3.2			
5				0.0		0.0		0.0				0.1				
6				0.0		0.0		0.0								
7				0.0		0.0		0.0								0.2
8				0.0		0.0		0.0				0.2				0.1
9				0.1		0.0		0.0								
10				0.3		0.6		7.2								
11						0.3						0.2				
12			0.1	0.1						3		2.1				

顺序号	微量元素															
	Pb		Ag		Sm		Li		Ga		Ge		In		Nd	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	464	0.8	<10	0.39			<10	0.33				0.97				
2	464		<10			0.2	24	0.7								
3	705	47.2	74			0.1	<10	0.3								
4	31	0.1	700				<10			0.1						
5		216														
6		11.8				0.6		0.6		26.2					0.3	
7								0.1						0.2		
8		0.3														
9		0.1				0.1				0.2		1.1				
10		0.2				0.1						0.5				
11		7.1						1.2		0.2		0.5		0.1		
12						0.2										

续表

顺序号	微量元素															
	W		Y		Th		La		Ce		Yb		Sc		Gd	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1		5	22	0.23		0.04	62				42	0.05		0.15		
2			28	0.3			70				38	0.1				
3			<10				24			0.1	34					
4			12				302				30					
5																
6				0.4		0.1				1.4		0.1				
7				0.6												
8						0.1										0.2
9														0.1		
10										0.1						
11																
12、																

表 12-1-11 “自然铜”共铁矿重砂样品主要微量元素的对比

名称	样品状态	Fe	Mn	Co	Ni	Zn	Cu
矿物药“自然铜”	固体	1 071 400	619	482	400	158	91
	煎液	6 216.25		47			
黄铁矿重砂样	固体	864 200	124	<10	106	484	2 522
	煎煮液	100.9	5.1	0	0.0	22.8	37.9
黄铜矿重砂样	固体	825 600	356	6.9	280	9 122	437 600
	煎煮液	22.0	3.8	0.6	0.3	1.0	4.7
黄铁矿	煎煮液	3 546.9	2.5	0.0	5.7	718.1	
黄铜矿	煎煮液	4 907.0	47.7	10.1	13.8	519.7	

表 12-1-12 代赭石、赤铁矿元素含量表

顺序号	名称	产地	岩矿鉴定	X衍射结果	常量元素 Ca		Mg		K		Na		P		Fe	
					固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	代赭石	江西		石英，赤铁矿	3 430	173.3	856	20.4	8 464	83.8	336	212.3	2 357	8.1	1 170 000	175.2
2	代赭石	河北	赤铁矿													
3	赤铁矿	教学标本				79.8		17.1				18.2				

顺序号	微量元素 Zn		Cu		Mn		Co		Ni		Se		Cr		Mo		V		Sr		As		Si		Al	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	1 386	2.1	201	1	557	1	<10		68		<2		28		220	0.1	272		116	1		0.3	98 725		17 570	8.3
2																										
3						0.3												0.1		0.6		0.3				

顺序号	微量元素 Ba		Ti		Nb		Ta		Zr		Bi		Sb		Cd		Be		Ga		Pb		Ag		Au		Li	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	102		1 139	0.2	58.8				418						148		7.9				102		<10	0.04			<10	
2																												
3		2.8				0.3														0.1								

顺序号	微量元素 Ge		In		Ra		Gd		Th		La		Ce		Nd		Sm		Y		Yb	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	66	2.1																	78		44	
2																						
3		0.6		0.2				0.1		0.1				0.1				0.1				

表 12-1-13　禹粮石元素含量表

顺序号	名称	产地	岩矿鉴定	X 衍射结果	常量元素									
					Ca		Mg		K		Na		P	
					固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	禹粮石	山东		石英,赤铁矿、方解石	103 488	899.5	10 010	58.03	1 444	257.6	2 819	256.5	7 331	4.15
2	禹粮石	湖北												

顺序号	微量元素																			
	Mn		Co		Ni		Se		Cr		Mo		V		Sr		Sn		As	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	10 996	1.67	<10	0.03	132	0.03	<2		120	2.01	198	0.21	366	2.9	190	3.85		0.43	0.144	1.36
2				<5		<10		0.12		<50		0.11		<25		10				

顺序号	微量元素																											
	Ta		Zr		Bi		Sb		Cd		Be		Pb		Ag		Nd		Li		Ga		Ge		Th		La	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1		0.03	184	0.04		0.09			116	0.01	5.1		241	0.13	<10			0.12	48	0.21			330	0.97		0.12		0.09
2				<25								0.1																<10

顺序号	微量元素																氧化物									
	Sm		Dy		Y		Yb		Sc		U		Ra		Gd		K_2O		Na_2O		CaO		MgO		MnO	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1		0.01		0.02	134	0.03	50	0.01								0.03		1 300		320		3 000		400		40
2								0.01																		

表 12-1-14 蛇含石元素含量表

顺序号	名称	产地	岩矿鉴定	X衍射结果	常量元素 Ca		Mg		K		Na		P		S	
					固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	蛇含石	江西		赤铁矿（很少石英）	11	173.2	506	11.34	863	273	486	9.15	2 793			
（复查）	蛇含石					1 127.7		209.4		279.5		47.3		6·8	4 400	
2	蛇含石	内蒙古	铁矿石 外层为赤铁矿， 中心黄色为黄铁		5 002		1 930		763		178		3 229			

顺序号	微量元素 Fe		Zn		Cu		Mn		Co		Ni		Se	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	1 205 100	2 077.3	26	7.5	181	0.04	216	4	<10	0.18	760	4.11	<2	
（复查）		24 291.8		4.8	387.1	16.6		384.3		9.69		80		
2	1 103 000		256	66	770	52	186		18	<5	400	<10	<2	

顺序号	微量元素 As		Si		Al		Ba		Ti		Cr		Mo		V		Sr		Sn	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1		1.62	76 007		6 457	1.36	84		252	001	922		300		1 660		8	0.17		21.63
（复查）		19.8				127.2				0.4		2.5		1.63		0.36		3.8		2.7
2	0.044		29 823		24 957		114	20	180		344	<50	138		170	<25	26	18		

续表

顺序号	微量元素																			
	Nb		Ta		Zr		Bi		Sb		Au		Li		Ga		Ge		In	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	52.4				66	0.06							<10	0.04		0.1	28			
(复查)		8.9		5.7				2.3		2.2				1.04		2.2		2.2		
2	46.8	<10			50	<25							<10				52			

顺序号	微量元素																			
	Ce		Nd		Sm		Dy		Y		Cd		Be		Hg		Pb		Ag	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1								0.03	30	0.05	188	0.09	2.7				538		<10	
(复查)		4.6		2.4		1.0		2.5		5.2		1.9		6.4				3.3		
2									28		174		4.6	<0.1			1 634		<10	

顺序号	微量元素										氧化物									
	Yb		Sc		Th		La		Gd		Na_2O		K_2O		CaO		MgO		Fe_2O_3	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	60	0.01				0.02														
(复查)		0.52		1.49		1.1		8.7		3.2		200		1 700		6 000		800		300
2	54							<10												

表 12-1-15 无名异、软锰矿、锰矿元素含量表

顺序号	名称	产地	岩矿鉴定	X 衍射结果	常量元素													
					Ca		Mg		K		Na		P		S		Zn	
					固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	无名异	云南		石英、针铁矿	7 290	295.9	5 307	30.9	20 586	119.7	6 528	1 178.5	5 147	3	789 209		42	1.4
2	软锰矿	教学标本				3 206.7		124.9				151.4						
3	硬锰矿	教学标本				23.5		0.26				2.12						155.2
4	软锰矿	湘潭															412	48

顺序号	微量元素																			
	Cu		Mn		Co		Ni		Se		Cr		Mo		V		Sr		Fe	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	164	0.9	18 432	7.3	224		168		<2		248		104	0.1	1 004		18	1.1	617 400	33.8
2														0.1	0	0.2		4.7		
3		11.5		26.3				1.9								0.1		0.1		0.1
4	4 462	8			46		117		2		336	2	1.4		209		138			

顺序号	微量元素																			
	Nb		Li		Ga		Ge		Cd		Be		Ta		Pb		Ag		Zr	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	56		21				190	0.4	96		14.5				1 411		<10		334	
2		0.1				0.1		0.1						0.1						
3				0.3		0.2														
4	42		4								3									33

顺序号	微量元素																	
	As		Si		Al		Ba		Ti		Th		La		Gd		Yb	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1		0.2	298 887		82 712	7.2	1 932		5 875	0.1							36	
2		1.6						339.7								0.1		
3		0.3										0.1						
4							834						61					

顺序号	氧化物																			
	SiO_2		Al_2O_3		CaO		MgO		Fe_2O_3		MnO		TiO_2		P_2O_5		K_2O		Na_2O	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
4	1 119 982		24 880		415	157	1 155	66	71 460	80	448 800	26	1 340		4 198		5 600	100	647	34

表 12-1-16　炉甘石、菱铁矿元素含量表

顺序号	名称	产地	岩矿鉴定	X衍射结果	常量元素 Ca		Mg		K		Na		P		微量元素 Fe		Zn	
					固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	炉甘石	广西		红锌矿	35 163	1 739.6	20 865	1 772.69	6 142	281.1	668	62.2	2 356	4.02	126 591		918 000	31.08
2	炉甘石	英山		红锌矿	24 586	1 254.5	1 131	761.8	6 174	412.4	905	221.6	2 091		20 143	0.7	171 600	45.7
3	炉甘石	广西	水锌矿	水锌矿	53 745		4 111		3 163		312		1 920		27 137		884 400	
4	炉甘石	柳州	水锌矿	水锌矿	98 057	409.4	51 258	58.4	564		208	2.1	1 131		343 265		515 600	114.9
5	炉甘石	融安	水锌矿	水锌矿 $Zn_3[(OH)_3CO_3]_2$	729	695.1	748	17.7	138		208	0.37	1 309		4 056		1 005 600	37.2
6	菱锌矿	教学标本	菱锌矿	菱锌矿		77.7		6.4										1 478.1

顺序号	微量元素 Cu		Mn		Co		Ni		Se		Cr		Mo		V		Sr		Sn	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	3 116	0.85	1 038	1.10	39.2	0.09	194	0.62	<2		28	0.23	114	1.35	164	0.17	18	1.68		1.06
2	860	0.2	403	2.3	41		200	0.3	<2		14		390	0.4	58	0.1	24	2.4		
3	411		261		38		118		<2		24		172		180		21			
4	104		276	0.2	<10		68	0.1	<2		46		<5		56	0.1	16	0.3		
5	172		108	0.2	27		86		<2		<5		<5		<5		2	0.2		
6				13.7				0.2						0.1		0.1		1.5		

续表

顺序号	微量元素																			
	As		Si		Al		Ba		Ti		Nb		Ta		Zr		Bi		Sb	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1		1.15	79 466		25 191	25.15	40		815	0.23	30	0.29		0.09	72	0.04		0.04		0.16
2			35 439		1 482	7.8	46	15.4	1 319		22	0.2		0.2	20					
3			51 045		20 110		116		256		20				54					
4		0.4	5 703		6 663		94	1.2	80		38				14					0.1
5		0.2	19072		804		16	2.4	19		16			0.1	<10					
6		0.1						32						0.2						

顺序号	微量元素																	
	Au		Li		Ga		Ge		In		Tb		La		Ce		Nd	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1			36	1.51				0.44				0.1	158	0.09		0.16		0.17
2			<10	1									126					
3			24										172					
4			24					0.3		0.1			272					
5			<10					0.5					32					
6						0.1												

顺序号	微量元素															
	Sm		Dy		Y		Yb		Sc		U		Ra		Cd	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1				0.02	52	0.02	12	0.01		0.01						0.10
2		0.1		42			12									
3				22			10									
4				12			26									0.1
5				10			<10									

表 12-1-17 石牛黄元素含量表

名称	产地	岩矿鉴定	X衍射结果	常量元素										微量元素							
				Ca		Mg		K		Na		P		Fe		Zn		Cu		Mn	
				固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
石牛黄	内蒙古	铁矿石	赤铁矿为主，石英屑	7 147		2 774		61 593		8 754		1 920		533 800		246	<10	310	<5	9 447	

微量元素																									
Co		Ni		Se		Cr		Mo		V		Sr		Sn		Nb		Ta		Zr		Bi		Sb	
固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
59	<5	156	<10	<2		98	<50	172	0.008	474	<25	120	<5			40.1	<10			178	<25			82	

微量元素																			
As		Si		Al		Ba		Ti		Cd		Be		Hg		Pb		Ag	
固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
<10		412 768		42 338		1 476	<5	1 558		92		3.2	<0.1	18 800		312			

微量元素										氧化物									
Yb		Li		Y		La		In		SiO_2		Al_2O_3		CaO		MgO		Fe_2O_3	
固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
40		24		140		80	<10				0		0		5		0		0

第二节　天然非金属类矿物药中的元素含量

本节天然非金属类矿物药包括：雄黄、硫磺、滑石、白石英、紫石英、赤石脂、白石脂、钟乳石。

表 12-2-1　雄黄元素含量表

名称	产地	X衍射结果	常量元素												微量元素			
			Ca		Mg		K		Na		P		S		Yb		Sc	
			固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
雄黄	山西	雄黄	39 984	385.9	6 030	2.73	54	148.6	252	5.92	<2	0.0	580 000		<10	0.0		0.0

微量元素																					
W		Th		La		Li		Ca		Ce		Cu		Mn		Co		Ni		Se	
固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
	0.0		0.01	170	0.0	<10	0.0		0.0		0.4	<10	0.0	108	0.08	16	0.04	80	0.02	7.4	

微量元素																									
As		Si		Al		Ba		Ti		Cd		Be		Hg		Pb		Ag		Cr		Mo		V	
液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固
1 380 000	1 034	3 179		1 905	5.02	20		12 829	0.05	<10	5.53	<0.05	0.0			<10	0.18	<10	0.0	<5	0.0	<5	0.01	<5	0.0

微量元素																							
Sr		Sn		Nb		Ta		Zr		Bi		Sb		Ce		Nd		Sm		Dy		Y	
固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
318	0.25		0.16	16	0.0		0.0	<10	0.0		0.0	1 880	5.20		0.0		0.0		0.0		0.0	<10	0.0

表 12-2-2　硫黄元素含量表

顺序号	名称	产地	岩矿鉴定	X衍射结果	常量元素											
					Ca		Mg		K		Na		P		S	
					固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	硫黄	云南		α-硫		57.36		203.4		0.0		22.9		1.5	1 970 000	
2	硫黄	内蒙古														4 000

顺序号	微量元素																									
	Cr		Mo		V		Sr		Sn		As		Se		Al		Ba		Ti		Zr		Bi		Sb	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	<50		0.07	0.0	<10	0.0	<5	0.1		0.0		0.8		0.0	<5	0.9				0.0	<25	0.0		0.0		0.0
2		<50		0.06		<25		<5										12				<25				

顺序号	微量元素																							
	Cu		Mn		Co		Ni		Se		Cd		Be		Pb		Ag		Fe		Zn		Au	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	<5	0.0		0.1	<5	0.0	<10	0.0				0.0	<0.1			2.3		0.0		5.6	28	0.5		0.0
2		<5				<5		<10						<0.1								46		

顺序号	微量元素																					
	Li		Ga		Th		La		Ce		Nd		Sm		Dy		Y		Nb		Yb	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1		0.0		0.0		0.0	<10	0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0	<10	0.0		0.0
2								<10												<10		

表 12-2-3　滑石元素含量表

顺序号	名称	产地	岩矿鉴定	X衍射结果	常量元素 Ca		Mg		K		Na		P		氧化物 MnO		TiO_2		P_2P_5		K_2O		Na_2O	
					固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	滑石	江西		云母、石膏、高岭石、石英		5.66		0.6		76.6	104.3			0.1	200		1 000		1 000		60 400		5 200	
2	滑石	山东	滑石	滑石										0.0	112		152		1 470		1 302.6		5 126	
3	滑石	闽太宁				0.0		0.0		0.0		2.3												

顺序号	微量元素 Cr		Mo		V		Sr		Fe		Zn		As		Al		Ba		Ti		Cu		Mn		Co		Ni	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	<50	0.0	0.6	0.0	58	0.0	<5	0.0		1.4	274		541.34	7.1		7.2	78			0.0	<5	0.1		0.5	<5	0.0	20	0.0
2	267				69		4				0.4						8				154				4.8		14	
3		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.2		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0

顺序号	微量元素 Cd		Be		Pb		Ag		Nb		Ta		Zr		Bi		Sb		氧化物 SiO_2		Al_2O_3		CaO		MgO		Fe_2O_3	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1		0.1	8	0.0		0.0		0.0	28	0.0		0.2	<25	0.0		0.1			966 000		627 800		200		3 600		63 800	
2			0.097				1.5		2				17						968 200		3 700		3 780		161 800		4 100	
3		0.0		0.0		0.0				0.1		0.1		0.0		0.0		0.4										

续表

顺序号	微量元素																			
	Au		Li		Ca		Ce		In		Co		Nd		Sm		Dy		Y	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1		0.2		0.0		0.0		0.2		0.2		0.0		0.1		0.0	0.0			0.0
2																			11	
3				0.0		0.3		0.5		0.0		0.0		0.1		0.1	0.0		0.0	

顺序号	微量元素																			
	Tl		W		Rb		Th		La		Yb		Sc		U		Ra		Cd	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1		0.0		0.2				0.0	310	0.1		0.0		0.0						0.0
2											8.2									
3										0.0		0.0		0.0						0.1

表 12-2-4　白石英元素含量表

顺序号	名称	产地	岩矿鉴定	X衍射结果	常量元素									
					Ca		Mg		K		Na		P	
					固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	白石英	山东		石英、方解石、萤石		881.5		133.89		13.9		20.77		1.25
2	白石英	河北												

顺序号	微量元素																			
	Cd		Be		Hg		Pb		Ag		Ti		W		Rb		Tb		La	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1		0.0	0.2	0.0				6.4		0.05				0.0				0.04	<10	0.09
2				<0.1															<10	

续表

顺序号	微量元素																			
	Au		Li		Ga		Ce		In		Co		Nd		Sm		Dy		Y	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1				0.06		0.0		0.99		0.1		0.42		0.02				0.02		0.02
2																				

顺序号	微量元素																			
	Nb		Ta		Zr		Bi		Sb		As		Si		Al		Ba		Ti	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	<10	0.09		0.06	<25	0.05		0.01		0.96		0.57				13.48	30			0.31
2		<10				<25												<5		

顺序号	微量元素																											
	Cu		Mn		Co		Ni		Cd		Cr		Mo		V		Sr		Sn		Yb		Sc		Fe		Zn	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	<5	9.94		2.44	<5	0.06	<10	0.07		0.04	<50	0.06	0.72	0.02	<10	0.14	36	3.78		0.63		0.01		0.01		22.78	31	4.46
2		<5				<5		<10				<50				<25		<5										<10

顺序号	氧化物																			
	MnO		TiO_2		P_2O_5		K_2O		Na_2O		SiO_2		Al_2O_3		CaO		MgO		Fe_2O_3	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	40		80		400				400		1 898 200		1 800		75 600		6 600		1 000	
2								400		76						3 000				

表 12-2-5　紫石英元素含量表

原序号	名称	产地	X衍射结果	常量元素										微量元素											
				Ca		Mg		K		Na		P		Co		Ni		Cr		Mo		V		Sr	
				固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	紫石英	山东	萤石为主、石英		1 282.0		8.44		8.77		9.1		0.94	<5	0.04	48	0.07	<50	0.6	0.6	0.0	<10	0.04	350	2.06
2	紫石英	河北													<5		<10		<50				<25		<5
3	紫石英	江苏																							
4	紫石英	武平																							
5	煅紫石英	山东	萤石为主、石英		1 524.0		12.2		0.0		139.8		0.2		0.0		0.0		0.0		0.1		0.0		2.2

顺序号	微量元素																									
	Sn		As		Al		Ti		Nb		Zr		Bi		Sb		Cd		Fe		Zn		Cu		Mn	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1		0.46		0.18		12.82		0.23	68	0.0	52	0.01		0.06		0.41	94	0.0		1.14	48	6.0	<5	3.04		0.3
2										<10		<25										<10		<5		
3																										
4																										
5				0.4		109.1		0.2		0.0		0.2		0.0		0.0		0.0		25.5		1.2		1.5		2.6

顺序号	微量元素												氧化物									
	Sm		Dy		Y		Yb		Sc		Gd		SiO_2		Al_2O_3		CaO		MgO		Fe_2O_3	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1		0.0		0.02		0.02		0.01		0.01		0.06	142 200		20 400		1 260 600		800		1 200	
2																		5 200				
3																						
4																						
5		0.0		0.0		061		0.0		0.0		0.0										

顺序号	微量元素																					
	Th		La		Ce		Nd		Pb		Ag		Au		Li		Ga		Ge		In	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1		0.15	304	0.09		0.46		0.14		1.3		0.05						0.0		0.53		
2				98							98											
3																						
4																						
5		0.0		0.0		0.3		0.0		6.5		0.0		0.0		0.0		0.0		0.4		0.0

表 12-2-6 赤石脂元素含量表

顺序号	名称	产地	岩矿鉴定	X 衍射结果	常量元素									
					Ca		Mg		K		Na		P	
					固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	赤石脂	江西		高岭石、石英		31.6		4.6		67.6		155.6		0.0
2	赤石脂	内蒙古	准埃洛石	准埃洛石 $Al_4[(OH)_8Si_4O_{10}]$										

顺序号	微量元素																											
	Sc		Fe		Zn		Cu		Dy		Cu		Ni		Ta		Zr		Bi		Sb		Cd		Be		Y	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1		0.0		14.1	122	0.5	28.0	0.0		0.0	<5	0.0	<10	0.4		0.0	976			0.0		0.0		0.0	8	0.0		0.0
2					<10		<5					<5		<10											<0.1			

顺序号	微量元素																							
	Sc		Cr		Mo		V		Sr		Pb		Ag		Au		Li		Ga		Ge		In	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	0.3		124		17.36	0.0	148	0.0	1 266	0.3	950	0.0		0.0		0.0	25	0.0		3.0		0.0		
2				<50		02				22														

续表

顺序号	微量元素																											
	Sn		As		Sm		Al		Ba		Ti		Nb		Ti		W		Yb		Th		La		Ce		Nd	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1		0.0	62.78	0.1		0.0		7.2	630			0.0	196	0.0		0.0		0.0		0.)		0.0	192	0.0		0.0		0.0
2										10				<10									<10					

顺序号	氧化物																			
	MnO		TiO_2		P_2O_5		K_2O		Na_2O		SiO_2		Al_2O_3		CaO		MgO		Fe_2O_3	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	200		16 000		5 400		52 200		5 800		1 099 800		517 000		3 600		11 800		134 200	
2								1 140		88						4 400		100		200

表 12-2-7　白石脂元素含量表

名称	产地	岩矿鉴定	X 衍射结果	常量元素											
				Ca		Mg		K		Na		P		S	
				固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
白石脂	江西		石英、云母、高岭石		771.9		142.59		117.9		390		9.9		

微量元素																							
Ta		Zr		Bi		Sb		Cd		Be		Cu		Mn		Co		Ni		Zn		Cr	
固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
	0.0		0.11		0.0		0.0		0.04		0.0		0.6		4.99		0.22		0.2		6.31		0.04

微量元素																							
Pb		Ag		Au		Li		Ga		Ge		In		Mo		V		Sr		Sn		As	
固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
	0.3		0.03				0.07		0.0		0.0				0.02		0.13		2.99		0.04		7.97

续表

微量元素																							
Ti		W		Nb		Th		La		Ce		Nd		Si		Al		Fe		Ti		Nb	
固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
			0.0				0.11		0.16		0.3		0.17				3.54		23.2		0.25		0.0

微量元素															
Sm		Dy		Y		Yb		Sc		U		Ra		Cd	
固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
	0.0		0.02		0.02		0.01		0.01						0.01

表 12-2-8　钟乳石元素含量表

顺序号	名称	产地	岩矿鉴定	X衍射结果	常量元素								微量元素									
					Ca		Mg		Na		P		Be		Pb		Li		Ti		Nb	
					固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	钟乳石	广西		方解石		800.8		5.5		66.1		0.5	0.2	0		4.9		0.1		0.1	54	0
2	钟乳石	湖北																				

顺序号	微量元素																									
	Cr		Mo		V		Sr		As		Al		Ba		Fe		Zn		Cu		Mn		Co		Ni	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	<50	0.1	0.51	0	<10	0.2	68	0.3		0.1		143.6	12			9.4	38	0.2	<5	0		0	<5	0	42	0
2																										

顺序号	微量元素						氧化物																			
	Ce		Th		La		SiO_2		Al_2O_3		CaO		MgO		Fe_2O_3		MnO		TiO_2		P_2O_5		K_2O		Na_2O	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1		0.4		0.1	250	0	17 200		8 100		1 084 600		400		600		40		60		800		400		600	
2																										

表 12-2-9　钟乳石元素含量表

		Al	As	B	Ba	Be	Bi	Ce
钟乳石（炮制品）	哈尔滨	1.20	9.22	2.32	3.90	44.62	1.27	210.04
钟乳石（生品）	市药材公司购			0.97	2.70	33.74		96.88

第三节　岩石类矿物药中的元素含量

本节岩石类矿物药包括：花蕊石、礞石、青礞石、阳起石、麦饭石。

表 12-3-1　花蕊石元素含量表

顺序号	名称	产地	岩矿鉴定	X衍射结果	常量元素								微量元素									
					Ca		Mg		Na		P		Ce		Ag		Mo		Cr		La	
					固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	花蕊石	云南		方解石、白云石、绿泥石		672.8		198		103.7		1.5		0.6		0	0.42	0	206	0	158	0
2	花蕊石	河南	石灰岩												0.8	0	0.3	0.012	34	<50	62	<10

顺序号	微量元素				常量元素															
	Co		Ni		Al		Ba		Fe		Zn		Cu		Zr		V		Sr	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	<5	0	128	0		12.8	72				143	<10	227	<5	<25	0.8	34	0	350	0.7
2		<5	42	<10			34	10		8.9	95	0.7	<5	0	49	<25	41	<25	371	5

顺序号	氧化物																			
	MnO		TiO_2		P_2O_5		K_2O		Na_2O		SiO_2		Al_2O_3		CaO		MgO		Fe_2O_3	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	200		240		12 200		400		800		352 000		10 800		614 000		168.8		4 000	
2	284	0	114	0	18	0	797.8	420	5 126	76	554	0	9 780	0	757 200	3 400	14 800	200	1 030	0

表 12-3-2　礞石、青礞石元素含量表

顺序号	名称	产地	岩矿鉴定	X 衍射结果	常量元素										微量元素							
					Ca		Mg		K		Na		P		V		Sr		Y		As	
					固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	礞石	云南		绿泥石、石英、滑石		1 375.6		9.1		124.5		248.9		0.6	194	0.1	3 882	109.6		0	21.74	0
2	青礞石	英山													389		155		52		2.8	
3	青礞石	内蒙古	石英云母片岩、黑云母为主，少量石英													<25		<5				0

顺序号	微量元素																	
	Co		Ni		Cr		Mo		Fe		Zn		Cu		Pb		La	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	106	0	2 184	0	3 828	0.9	0.31	0		2.7	234	0	100	0		0	280	0
2	129		1 356		12 973						316		171		7.4		6.3	
3		<5		<10		<50		0.12						<5		0		<10

顺序号	氧化物																			
	SiI_2		Al_2O_3		CaO		MgO		Fe_2O_3		MnO		TiO_2		P_2O_3		K_2O		Na_2O	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	864 800		105 200		180 800		508 600		139 600		3 400		11 600		20 000		5 200		9 400	
2	845 800		241 800		40 400		412 000		112 500		1 044		35 920		638		17 300		38626	
3		0		0		600		560		560		0		40		0		5 800		60

表 12-3-3　礞石、青礞石、阳起石、麦饭石元素含量

药物名称	产地	X衍射结果	微量元素																	
			As	Al	Ba	Be	Co	Cr	Cu	Fe	Ge	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Ti	V	Zn
礞石	云南	绿泥石、石英、滑石	0.0	18.2		0.0	0.0	0.9		2.7	0.9	7.7	0.0		0.2	0.0	109.6	0.1	0.1	0
青礞石	英山								<5					0.12		0.0				
青礞石	内蒙古	石英、云母片岩，黑云母为主，少量石英	0.0		12	<0.1	<5	<50	0.0			0.0		0.0	<10	4.7	<5		<25	
阳起石	云南	阳起石、滑石	1.4	21.7		0.0	0.0	1.3	<5	26.1	1.3	1.1	0.7	0.2		0.0	0.9	0.1		0.2
阳起石	内蒙古	阳起石	0.0		10	<0.1	<5	<50	6			0.0			<10		22		0.5	<10
麦饭石	通辽				40			3											<25	132

表 12-3-4　麦饭石元素含量表[6]

药物名称	来源	微量元素										
		Al	As	B	Ba	Be	Bi	Ce	Cd	Co	Cr	Cu
麦饭石	广东	67 150.0	490.1	408.1	999.5	7.18	29.38	23.08	6.71	16.05	81.95	18.33
麦饭石泡液	广东	7.33	—	0.027	0.12	—	—	0.014	—	0.001	0.014	0.045
药物名称	来源	Fe	Ga	Ge	In	La	Mg	Mn	Mo	Nb	Ni	Pb
麦饭石	广东	68 800.0	63.35	86.30	17.59	40.35	1348.5	404.7	18.7	4.95	10.26	73.0
麦饭石泡液	广东	3.38	0.031	0.029	—	0.034	1.51	0.067	0.016	—	0.012	0.013
药物名称	来源	Sb	Se	Si	Sm	Sn	Sr	Ti	V	Y	Zn	
麦饭石	广东	110.25	314.3	—	3.77	205.1	133.7	10 410.0	79.65	3 630	209.6	
麦饭石泡液	广东	0.023	0.10	18.64	—	0.13	0.043	0.45	0.095	0.001 3	0.005 3	

第四节　古生物类矿物药中的元素含量

本节古生物类矿物药包括：龙骨、龙齿、石燕、石蟹、琥珀、粉龙骨、煅龙骨、白龙齿、煅白龙齿。

表 12-4-1　龙骨、煅龙骨、龙齿元素含量表

顺序号	名称	产地	X衍射资料	常量元素										微量元素									
				Ca		Mg		K		Na		P		Co		Ni		Se		Cr		Mo	
				固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	粉龙骨	山西	碳磷灰石、少量方解石		911.7		7.06		24.4		943.7		0.4	<5	0	32	0	2.8		<50	0.2	3.6	0.1
2	煅龙骨	山西	方解石、石英、碳磷灰石		985.4		28.6		39		749.4		1.4	<5	0	28	0	2.4		<50	5.4	3.2	0.1
	复查	山西			1 226.2		147.2		111.8		631.7		6.9		0.11		0.18				0.41		1.11
3	白龙齿	山西	碳磷灰石、方解石		809.8		12.4		4.6		167.7		5.6	<5	0	26	0	0.2		<56	0	3.8	0
4	煅白龙齿	山西	碳磷灰石、方解石		1 026.6		51.9		18.9		492.8		8.2	<5	0	28	0			<50	3	3.2	0.1
5	龙齿	英山												0		32				70		0.008	
6	龙齿	内蒙古												0	<5	32	<10			84	50	0.0008	0.000 8
	复查	山西			1 108.3		25		62		76		8.7		0.11		0.18						1.02

顺序号	微量元素																					
	As		Al		Ba		Cd		Be		V		Sr		Fe		Zn		Cu		Mn	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	12	0.1		15.4	900		38	0	0.8	0	38	0.9	5 800	35.4		23.9	122	0.1	12	0	0	0.1
2	10	0		145.8	980		38	0	4.6	0	40	0.1	1 658	11.1		12.3	100	0.1	12	0	0	0.8
		0.49		12.1		85.6		0.33		0.005		0.78		60.3	1.3			1.03		0.20		0.226
3		0		22.9	2 190		38	0	5.3	0	38	0.9	2 210	9.2	8.1		106	0.2	<5	0		0
4	19	0		131.5	26 566		38	0	4.4	0	38	0.3	2 360	14.6		18.6	158	0.4	50	0		1.5
5					3 354		70		1.4		40	3 360					56		32			
6	0.07				1 146	<5	0	0	8.1	<0.1	88	<25	2 540	<5			148	<10	30	<5		
	0.37	0.52		22		129.7		0.32		0.009 9				15.1		1.5						0.22

续表

顺序号	微量元素													
	Li		Ga		Ge		Y		Th		La		Pb	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1		0.2		0		0.4		0		0.1	190	0	185	1.1
2		0.4		0		0.3		0		0	250	0	139	1.8
		0.21		0.28		0.57		0.02				0.1		0.33
3		0.1		0		0.4		0		0.1	150	0	117	0.7
4		0.1		0		0		0		0	150	163		0.9
5													5	
6		0										<10	5	0
		0.049		0.48		0.48		0.03				0.2		0.38

顺序号	氧化物																			
	Fe_2O_3		MnO		TiO_2		P_2O_5		K_2O		Na_2O		SiO_2		Al_2O_3		CaO		MgO	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	15 600		1 780		600		617 000		3 130		3 880		60 400		23 400		968 800		20 880	
2	21 800		1 600		800		534 800		3 130		5 820		102 000		27 760		1 037 400		1 000	
3	7 720		1 800		260		656 800		1 800		6 260		29 000		16 680		1 049 600		13 460	
4	14 940		1 700		0		638 800		2 600		6 880		49 800		21 520		1 034 200		19 360	
5	356		8		0		652 100		4		31 200		1 100		620		587 900		638	
6	9	0	0	0	400	0	638 600	0	0	0	1 300	0	1 300	0	680	0	600 800	9	474	0

表 12-4-2　石燕元素含量表*

顺序号	名称	产地	X衍射资料	常量元素										微量元素							
				Ca		Mg		K		Na		P		Nb		Ta		Zr		Cd	
				固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	石燕	江苏	方解石、云母		1 391.1		161.6		109.4		156.3		420.9	<10	0.2			66	0	50	0
2	石燕	英山																			
3	石燕	内蒙古												64	<10			75		0	

*　元素有放射性

续表

顺序号	微量元素																					
	Mn		Co		Ni		Cr		Mo		V		Pb		Fe		Zn		Cu		La	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1		7.7	<5	0	32	0.1	<50	0.2	2	0.1	28	0.2	46	10.3		56.9	44	1.7	<5	3.2	190	0
2																						
3			0	<5	60	<10	98	<50	0.012	8×10^{-4}	84	<25	5	0			136	<10	552	<5	0	<10

顺序号	氧化物																	
	SiO_2		Al_2O_3		CaO		MgO		Fe_2O_3		MnO		TiO_2		P_2O_5		Na_2O	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	162 680		49 560		933 800		21 940		37 200		5 850		1 280		14 780		3 760	
2	346 700	0	61 460	0	540 000	16	3 812	0	96 600	0	462	0	19	0	18	0	180	0

表 12-4-3　石蟹元素含量表

名称	产地	X 衍射资料	放射性元素量 ($\mu g/2g$)			常量元素										微量元素			
						Ca		Mg		K		Na		P		Co		Ni	
			U	Th	Ra	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
石蟹	江苏	石英、方解石、石盐	2.0	7.9	8.83×10^{-6}		448.3		37.9		95.9		415.4		3.1	<5	0	30	0

微量元素																					
Cr		Mo		V		Sr		Pb		Li		Fe		Zn		Cu		Mn		As	
固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
<50	0.1	2	0.1	34	0.4	1 838	3.6	139	0	34	0.1		29.2	436	0.2	1 706	0.2		1.9		0.1

续表

微量元素												氧化物							
La		Ce		Ge		Zr		Cd		Be		SiO_2		Al_2O_3		MnO		TiO_2	
固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
140	0.1		0.3		0.2	186	0	38	0	3.2	0	581 800		64 166		20 400		2 500	

表 12-4-4 琥珀元素含量表

顺序号	名称	产地	放射性元素 ($\mu g/2g$)			常量元素						微量元素															
			U	Th	Ra	Na		Ca		Mg		Cr		Mo		V		Sr		Sn		Li		Ce	
						固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	琥珀	吉林	0.6	0.46	5.43×10^{-6}	<10	0.18		578.8		81.58	<50	0.17	8.6	0.19	<10	0.08		0.42		3		0.02		0.31
2	琥珀	英山	3.3	0.06	2.35×10^{-6}	0						0		0.003		0		0		0					

顺序号	微量元素																											
	Fe		Zn		Cu		Mn		Co		Al		Ba		Ti		Nb		Be		Pb		Nd		Y		As	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1		79.58	<10	7.49	10	1.38		32.76		0.35		58.32	22			0.94	<10	0	<0.1	0		0.83		0.07		0.02		4.71
2			0		0				0				<15				0		4								0.04	

顺序号	氧化物																			
	SiO_2		Al_2O_3		CaO		MgO		Fe_2O_3		MnO		TiO_2		P_2O_2		K_2O		Na_2O	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	31 200		6 139		8 958		1 800		10 020		260		960		580		1 250		0	
2	2		0		0		0		0		0		0		0		300		0	

表 12-4-5　粉龙骨、煅龙齿、白龙齿、煅白龙齿元素含量表

序号	药物名称	产地	X 衍射结果	微量元素																		
				As	Al	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ge	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
1	粉龙骨	山西	碳磷石、少量方解石	0.1	15.4	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	23.9	0.4	0.2	0.1	0.1	0.0	1.1	0.1	35.4	0.2	0.9	0.1
2	煅龙骨	山西	方解石、石英、碳磷灰石	0.0	145.8	0.0	0.0	0.0	5.4	0.0	12.3	0.3	0.4	0.8	0.1	0.0	1.8	0.0	11.1	0.1	0.1	0.13
3	白龙齿	山西	碳磷灰石、方解石	0.0	22.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8.1	0.4	0.1	0.0	0.0	0.0	0.7	0.0	9.2	0.1	0.9	0.2
4	煅白龙齿	山西	碳磷灰石、方解石	0.0	131.5	0.0	0.0	0.0	3	0.0	18.6	0.4	0.1	1.5	0.1	0.0	0.9	0.0	14.6	0.1	0.3	0.4

第五节　现代生物骨骼及贝壳类矿物药中的元素含量

本节现代生物骨骼及贝壳类矿物药包括：海浮石、海蛤壳、牡蛎、石决明、珍珠、珍珠粉、花海石、海石子、珍珠母、甲香、别甲、龟板。

表 12-5-1　海浮石元素含量表

顺序号	名称	产地	X 衍射资料	微量元素																					
				Fe		Zn		Cu		Mn		Co		Ni		Al		Ba		Nb		Ta		Zr	
				固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	海浮石	广东	方解石、霰石、石英		12	30	0.2	<5	0.4		0.9	<5	0	42	0		30.9	130		<10	0		0.05	78	0
2	海浮石	英山				354		106						12				446		392				2 600	
3	花海石	英山																							
4	海浮石	内蒙古				80	<10	94	8				<5	24	<10			446	<5	28	<10			727	<25
5	海石子	广东				223	<10	154	<5				<5	72	<10			758	<5	38	<10			257	<25

顺序号	常量元素																											
	Cr		Mo		V		Sr		Sn		As		La		Ce		Nd		W		Cd		Be		Pb		Ge	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	<50	0	0.2	0.1	<10	0.8	4 568	8.4		0.3		0.6	200	0.1		0		0.2		0.2	50	0	0.48	0	46	0		0.5
2	82		0.09		144		152																19		7			
3																												
4	52	<50	0.008		70	<25	236	<5			0.04			<10									1.8	<0.1				
5	182	<50	0.008	8×10^{-3}	168	<25	442	<5			0.06			<10									2.1	<0.1	0			

续表

顺序号	氧化物																			
	Fe_2O_3		MnO		TiO_2		P_2O_5		K_2O		Na_2O		SiO_2		Al_2O_3		CaO		MgO	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	36 400		1 136		1 200		1 740		5 630		12 500		112 580		39 000		918 600		63 400	
2	154 820		354		1 124		406		50 600		82 400		1 232 800		259 800		1 620		1 506	
3																				
4	52 600		212		846		274		768		108 400	5	1 434 400		260 600		42 400	4	982	
5	53 000		322		742		416		760	2	26 000		597 800		139 200		475 200	10	62 640	

表 12-5-2　海蛤壳元素含量表

名称	产地	X 衍射结果	微量元素																					
			W		Th		La		Nd		Al		Ba		Hg		Pb		Ga		Ge		In	
			固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
海蛤壳	浙江	霰石		0.2		0.2	170	0.1		0.1		29.3	32				46	0.5	1	0		0.7		0.1

顺序号	微量元素																									
	Mo		V		Sr		As		Zn		Cu		Mn		Co		Ni		Se		Cr		Cd		Be	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	0.5	0.1	<10	0.1	2 740	5.1	4	3.6	<10	2.2	35	15.6		0.3	35	0	22	0.1	0.3		<50	0.1	62	0.1	<0.1	0

顺序号	氧化物																			
	SiO_2		A_2O_3		CaO		MgO		Fe_2O_3		MnO		TiO_2		P_2O_5		K_2O		Na_2O	
	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	7 000		11 960		1 102 600		2 320		10 460		280		<10		940		940		11 260	

表 12-5-3　牡砺元素含量表

顺序号	名称	产地	X衍射资料	微量元素 Zn 固	Zn 液	Cu 固	Cu 液	Mn 固	Mn 液	Co 固	Co 液	Ni 固	Ni 液	Fe 固	Fe 液	V 固	V 液	Sr 固	Sr 液	W 固	W 液	La 固	La 液	Th 固	Th 液
1	牡蛎	浙江	石英、方解石	26	0.1	<5	3.8		0.3	<5	0	22	0		2.8		0.2	1 628	13.5		0.3	140	0		0.1
2	牡蛎	广东	石英、方解石	12		126						44				60		1 838							
3	牡蛎	广东			<10	22	<5				<5	39	<10			40	<10	2 736	33				<10		

顺序号	氧化物 MnO 固	MnO 液	TiO_2 固	TiO_2 液	P_2O_5 固	P_2O_5 液	K_2O 固	K_2O 液	Na_2O 固	Na_2O 液	SiO_2 固	SiO_2 液	Al_2O_3 固	Al_2O_3 液	CaO 固	CaO 液	MgO 固	MgO 液	Fe_2O_3 固	Fe_2O_3 液
1	320		290		1 820		2 194		12 500		44 800		17 520		1 060 200		29 220		10 980	
2	8		29		228		380		20 000		14 500		43 600		572 400		1 296		1 652	
3	8	<16	12	<10	14	<10	320	500	6 400	4 600	97 060	1 473	31 600		593 400	2 623	1 248	200	1 138	18

顺序号	微量元素 Ti 固	Ti 液	Nb 固	Nb 液	Xr 固	Xr 液	Bi 固	Bi 液	Sb 固	Sb 液	Cd 固	Cd 液	Al 固	Al 液	Ba 固	Ba 液	Cr 固	Cr 液	Mo 固	Mo 液	Be 固	Be 液	Pb 固	Pb 液	Ge 固	Ge 液
1		0.1	<10	0.3	82	0		0.2		0.1	62	0		13.7	114		<50	0.2		0.2	<0.1	0		0.2		0.8
2			44		89										166		62		0.04		0.6		5			
3			72	<10	59										124	<5	44	<50	0.08		0.4	<0.1				

表 12-5-4　石决明元素含量表

顺序号	名称	产地	X衍射资料资料	微量元素 V 固	V 液	Sr 固	Sr 液	Pb 固	Pb 液	As 固	As 液	Ba 固	Ba 液	Al 固	Al 液
1	石决明	海南													
2	石决明		方解石、文石	24		3 076		5				<15			
3	石决明	海南		48	<10	3 530	27	0		0.04		30	<15		

顺序号	微量元素 Cu 固	Cu 液	Mn 固	Mn 液	Co 固	Co 液	Ni 固	Ni 液	Se 固	Se 液	Cr 固	Cr 液	Mo 固	Mo 液	Nb 固	Nb 液	Ta 固	Ta 液	Zr 固	Zr 液	La 固	La 液	Sb 固	Sb 液	Zn 固	Zn 液	Be 固	Be 液
1																												
2	6						32				<50				36				44									
3	38	<5				<5	38	<10			46	<50	0.004		68	<10			40	<10		<10				<10		<0.1

顺序号	氧化物 CaO 固	CaO 液	MgO 固	MgO 液	Fe_2O_3 固	Fe_2O_3 液	MnO 固	MnO 液	TiO_2 固	TiO_2 液	P_2O_5 固	P_2O_5 液	K_2O 固	K_2O 液	Na_2O 固	Na_2O 液	SiO_2 固	SiO_2 液	Al_2O_3 固	Al_2O_3 液
1																				
2	600 000		464		8		0		0		10		4		1 740		940		620	
3	622 000	1 150	594	320	17	30	0	<10	0	<10	8	<10	6	700	28 000	25 200	21 900	5 125	880	

表 12-5-5　珍珠及珍珠层中元素的含量(μg/g)

样品名称	产地	等级	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	K_2O (%)	Na_2O (%)	TiO_2 (%)	MnO_2 (%)	P_2O_5 (%)	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Nb	Ni	Sr	Ga	V	Zn	La	Te
褶皱寇蚌珍珠	浙江	一	0.00	32.35	0.31	0.00	0.28	0.00	0.06	0.04	56.78	0.28	0.05	11.16	230.3	36.08	0.00	469.3	0.52	5.76	56.44	19.08	6.27
		二	0.00	32.45	0.30	0.00	0.28	0.00	0.07	0.04	55.98	0.25	0.04	11.32	215.2	36.91	0.00	458.2	0.61	5.05	52.11	18.70	5.49
		等外	0.00	32.62	0.30	0.00	0.28	0.00	0.07	0.03	55.97	0.25	0.04	1.41	201.7	36.95	0.00	457.1	0.62	5.71	50.12	16.20	6.11
三角帆珍珠	浙江	一	0.02	32.35	0.04	0.04	0.28	0.00	0.13	0.05	144.4	0.26	0.00	12.86	3 709	31.36	2.49	367	0.51	5.30	898.1	17.82	5.84
		二	0.02	32.51	0.04	0.04	0.28	0.00	0.12	0.05	141.2	0.26	0.00	13.12	3 549	31.52	2.38	382	0.52	5.22	841.6	17.21	4.98
		等外	0.02	32.51	0.04	0.04	0.28	0.00	0.12	0.05	141.3	0.26	0.00	13.12	3 549	31.52	2.38	382	0.52	5.22	841.6	17.21	4.98
	江苏	一	0.02	33.01	0.04	0.02	0.28	0.00	0.10	0.06	135.6	0.18	0.00	11.72	3 602	30.15	1.01	275	0.32	5.12	901.2	15.92	4.32
		二	0.02	33.01	0.04	0.02	0.28	0.00	0.10	0.06	131.7	0.19	0.00	11.56	3 558	28.71	1.16	281	0.34	5.43	875.9	15.62	4.56
		等外	0.02	33.25	0.04	0.02	0.28	0.00	0.10	0.06	132.8	0.20	0.00	11.81	3 421	26.92	1.10	292	0.36	5.52	851.9	15.56	4.72
三角帆蚌珍珠	浙江		0.03	33.62	0.06	0.04	0.22	0.00	0.21	0.06	112.6	0.34	0.00	16.74	2 985	25.41	1.43	425	0.56	5.63	762.6	17.02	4.95
褶被冠蚌珍珠层	浙江		0.00	33.21	0.51	0.00	0.21	0.00	0.08	0.04	35.72	0.30	0.01	13.52	145.6	30.26	0.00	596.4	0.62	5.11	48.21	18.75	6.02
市售珍珠粉	浙江		0.00	34.02	0.09	0.02	0.20	0.00	0.07	0.04	145.2	0.18	0.04	13.11	3715	25.11	1.40	251	0.31	4.79	849.8	14.25	5.72
珍珠层粉	江西		0.03	34.37	0.42	0.03	0.28	0.00	0.12	0.05	117.8	0.25	0.01	14.12	3 012	32.14	1.68	385	0.40	5.82	625.4	17.26	6.02

表 12-5-6　生煅龙骨、牡砺、混合品及其煎出液中 8 种元素含量(μg/g)

元素	生龙骨液	生牡蛎液	生龙牡液	煅龙骨液	煅牡砺液	煅龙牡液
Zn	4.790	1.128	3.244	4.157	1.830	3.200
Cu	1.291	0.398	1.009	1.346	0.641	1.127
Mn	40.42	10.27	30.14	45.02	14.32	43.63
Fe	345.0	71.28	267.0	368.1	115.8	195.4
Cd	0.254	0.254	0.313	0.268	0.320	0.321
Se	0.009 3	0.013 7	0.002 1	0.067 6	0.002 2	0.043 7
Na	287.0	183.0	257.0	282.4	190.5	247.5
K	98.44	8.476	44.74	124.4	25.01	73.32

表 12-5-7　龙骨、牡砺的生品、煅品、混合品水煎出液中 8 种元素含量(μg/mL)

元素	生龙骨煎液	生牡蛎煎液	生龙牡煎液	煅龙骨煎液	煅牡砺煎液	煅龙牡煎液
Zn	0.276	0.297	0.211	0.252	1.180	2.570
Cu	0.037	0.077	0.075	0.034	0.117	0.056
Mn	0.013	0.044	0.032	0.015	1.322	0.020
Fe	2.842	0.980	0.922	0.748	9.065	0.718
Cd	0.15	0.010	0.011	0.013	0.017	0.006
Se	0.004	0.001 1	0.000 5	0.001 3	0.000 1	0.002 3
Na	67.48	78.65	68.52	8.669	156.30	82.54
K	2.743	5.479	4.022	1.962	21.85	14.94

注:1. 药材来源与鉴定:药材购自贵州省贵阳市药材公司中药饮片厂。由贵阳中医学院鉴定教研室鉴定,龙骨为古代多种哺乳动物的骨化石。牡蛎为 ostrea talienwhanensis Crossr 的贝壳。

2. 分析方法:原子吸收分光光度法、荧光分光光度法

3. 参考文献[8]。

表 12-5-8　海浮石、花海石、海石子等 22 种矿物药元素含量表[6]

药物名称	产地	X衍射结果	微量元素(μg/g)																					注
			As	Al	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Ge	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Sn	Sr	Ti	V	Zn	
海浮石	广东	方解石、霞石、石英			130	0.48	50	<5	<50	<5						0.2	42	46			4 568		<10	30	液
海浮石	英山				446	19			82	106						0.09	12	7			152		144	354	液
花海石	英山																								
海浮石	内蒙		0.04		446	1.8			52	94						0.008	24				226		70	80	液
海石子	广东		0.06		758	2.1			182	154						0.008	72	0.0			442		168	223	液
珍珠母	英山	霞石	0.04		136	4			<50	10							24	5			158		32	336	液
甲香	英山	文石	0.08		16				<50	5 396						0.04	26	5			2 460		36	1 432	液
别甲					158	0.1		<5	123	92							<10	66			422		<10	304	液
龟板大顶	武汉		3.73	1.27		0.074	0.02	0.06	0.15	0.43	1.96	0.0	0.33	0.10	0.57	0.26	0.28	0.31		2.7	22.89	0.6	0.1	1.69	液
龟板大底	武汉		2.04	2.27			0.01	0.0	0.07	0.16	0.06	0.0	0.3	0.01	0.14	0.12	0.11	0.14		1.63	1 262	0.43	0.08	0.41	液
龟板小顶	武汉		5.76	1.39		0.01	0.07	0.16	0.31	0.35	2.8	0.0	0.3	0.2	0.53	0.4	0.37	0.0		4.44	29.52	0.44	0.2	0.58	液
龟板小底	武汉		1.08	1.14		0.0	0.0	0.0	0.0	0.12	1.13	0.0	0.28	0.03	0.08	0.04	0.02	0.0		0.66	6.4	0.14	0.02	0.66	液
龟生顶	武汉					<0.1		<5	<50	42						0.0	<10		0.0		9		<10	<10	液
龟生底	武汉					<0.1		<5	<50	22						0.0	<10		0.0		26		<10	<10	液
龟生顶	武汉					<0.1		<5	<50	28						0.0	<10		0.0		32		<10	<10	液
龟生底	武汉					<0.1		<5	<50	14						0.0	<10		0.0		24		<10	<10	液
龟生顶	武汉					<0.1		<5	<50	12						0.0	<10		0.0		14		<10	<10	液
龟生底	武汉					<0.1		<5	<50	6						0.0	<10		0.0		24		<10	<10	液
龟生顶	武汉					<0.1		<5	<50	28						0.0	<10		0.0		12		<10	<10	液
龟生底	武汉					<0.1		<5	<50	<5						0.0	<10		0.0		23		<10	<10	液
龟生顶	武汉					<0.1		<5	<50	<5						0.0	<10		0.0		9		<10	<10	液
龟生底	武汉					<0.1		<5	<50	8						0.0	<10		0.0		15		<10	<10	液

第六节 复方类和加工类矿物药中的元素含量

本节复方类和加工类矿物药包括：磁珠丸、银朱、针砂、铁落、腰黄、灶心土、咸秋石、人中白、密陀僧、广丹、升药底、冰片。

表 12-6-1 磁朱丸元素含量表（μg/g）

序号	名称	产地	X衍射结果	常量元素						微量元素													
				Ca		Mg		K		Cu		Mn		Co		Ni		Se		Cr		Mo	
				固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	磁朱丸	上海	辰砂、赤铁矿	200	333.5	6 151	1 532.7	17 930	13.9		1.25	195	18.21	21	0.32	80	1	9.4		20	1.09	86	1.26
（复查）	磁朱丸	上海			411		1 584.1		6 869.7	238	2.1		18.6		0.44		1.28				0.61		2.1

序号	名称	产地	X衍射结果	微量元素																			
				Ti		Nb		Ta		Zr		Bi		Sb		Cd		La		Nd		Fe	
				固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	磁朱丸	上海	辰砂、赤铁矿	336	0.31	16	0.29		0.00	12	0.00		0.28	46	2.4	80		46				355 800	76.53
（复查）	磁朱丸	上海			0.24		6.5		2.4		0.84		2.06		2.2		0.16		0.016		0.93		93

序号	名称	产地	X衍射结果	微量元素																			
				Zn		Dy		Y		Yb		V		Sr		Sn		As		Si		Al	
				固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液
1	磁朱丸	上海	辰砂、赤铁矿	228	6.37			<10		20		114	0.06	20	1.31		7.46	0.024		17 482		4 975	17.3
（复查）	磁朱丸	上海			6.0		0.04						0.15		1.73		8.2		14				14.4

序号	名称	产地	X衍射结果	微量元素																			
				Ba		Be		Hg		Pb		Ag		Ge		Li							
				固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液	固	液						
1	磁朱丸	上海	辰砂、赤铁矿	138		1.0		36 700		241		<10				<10							
（复查）	磁朱丸	上海					0.018				1.81				1.6		0.15						

表 12-6-2　12 种复方和加工类矿物药元素含量表[6]

序号	药物名称	产地	X 衍射结果	微量元素（μg/g）																				注
				As	Al	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Ge	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Sn	Sr	Ti	V	Zn	
1	银朱	上海	辰砂	0.77	3.73	0.0	0.0	0.01	0.07	0.1	8.34	0.0	0.0	0.0	0.14	0.0	0.02	0.16	0.11	0.08	0.05	0.0	1.98	液
2	针砂	上海	赤铁矿	2.5	15	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	9.8	0.2	0.5	0.0	0.7	0.1	0.0	0.5	0.0	2	0.1	0.5	0.4	液
3	铁落	上海	赤铁矿	1.6	10.9	0.0	0.2	0.0	0.1	0.5	63	0.1	0.8	0.0	0.9	1.2	0.2	0.5	0.0	0.6	0.1	0.1	0.2	液
4	腰黄	山西	雄黄	461.55	0.16	0.0	1.78	0.01	0.01	0.0	0.0	0.0	0.29	0.0	0.06	0.0	0.0	0.06	0.13	0.12	0.0	0.0	0.24	液
5	灶心土	江苏	石英、云母、长石	1	78	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2	23.2	0.0	1.4	4.6	1.1	0.2	0.0	1.0	0.6	3.6	0.4	4.7	0.3	液
6	咸秋石	浙江	石盐		0.56	0.0	0.02	0.04	0.0	0.08	0	0.04	1.25	0.05	0.14	0.01	0.0	0.31	0.42	2.39	0.0	0.01	0.29	液
7	咸秋石	安徽																						
8	人中白	应山	单盐芒硝																					
9	密陀僧	上海	黄锑石、密陀僧	5.2	15.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	13.1	0.0	0.6	0.1	0.0	0.4	0.0	2 260.3	1.1	0.6	0.1	0.0	0.3	液
10	广丹	上海	铅丹	0.3	6.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	150.4	0.2	0.1	0.1	0.0	0.1	液
11	升药底	上海	磷铅矿	1.14	29.74	0.0	0.0	0.04	0.04	0.19	0.73	0.09	0.06	0.02	0.14	0.0	0.02	0.19	0.2	0.83	0.04	0.0	0.36	液
12	冰片	上海	非矿物药 冰片 $C_{10}H_{18}O$	0.7	10.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	30	0.0	0.0	0.00	2.5	0.0	0.6	5	0.0	0.2	0.0	0.0	3.5	液

第七节　盐类矿物药中元素含量

本节盐类矿物药包括：红卤砂、火卤、白卤砂、青盐、大青盐、光明盐。

表 12-7-1　红卤砂等 6 种盐类矿物药元素含量表[6]

序号	药物名称	产地	X衍射结果	微量元素（μg/g）																						注
				As	Al	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Ge	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Sn	Sr	Ti	V	Zn	
1	红卤砂	青海	石盐	0.03	6.31		0.0	0.0	0.03	0.02	0.04	0.04	0.09	0.17	0.11	0.37	0.01	0.02	0.03		0.02	2.68	0.03	0.14	0.17	液
2	火卤					<5	<0.1	0.0	<5	<50	<5				0.0			<10	0.0	0.0		<5		<25	<10	液
3	白卤砂	内蒙	白卤砂 NH_4Cl			<5	<0.1	0.0	<5	<50	<5				0.0			<10	0.0	0.16		<5		<25	<10	液
4	青盐	内蒙	石盐	0.0	0.46		0.0	0.0	0.0	0.0	0.43	5.51	0.0	0.13	0.07	0.4	0.0	0.0	0.31		0.0	0.35	0.17	0.0	0.41	液
5	大青盐					<5	<0.1	0.0	<5	<50	<5				0.0			<10	0.0	0.0		<5		<25	<10	液
6	光明盐	内蒙				<5	<0.1	0.0	<5	<50	<5				0.0			<10	0.0	0.0		<5		<25	<10	液

第八节　硝类矿物药中元素含量

本节硝类矿物药包括：玄明粉、皮硝、马牙硝。

表 12-8-1　玄明粉、皮硝、马牙硝元素含量表[6]

序号	药物名称	产地	X衍射结果	微量元素(μg/g)																			注
				As	Al	Be	Cd	Co	Cr	Fe	Ga	Ge	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Sn	Sr	Ti	V	Zn	
1	玄明粉	江苏	无水芒硝、芒硝	0.0	0.3	0.0	0.0	0.02	0.0	0.0	0.04	0.0	0.02	0.14	0.0	0.0	0.83	0.44	0.28	0.02	0.02	0.91	液
2	皮硝	江苏	无水芒硝、芒硝	0.0	0.5	0.0	0.0	0.02	0.27	0.0	0.06	0.11	0.02	0.08	0.0	0.0	0.33	0.33	0.12	0.06	0.01	0.93	液
3	马牙硝	上海	硝石、钾盐	0.0	0.16	0.0	0.02	0.06	0.06	4.72	0.21	0.18	0.02	0.14	0.02	0.05	5.57	0.13	0.05	0.07	0.05	0.83	液

第九节　矾类矿物药中元素含量

本节矾类矿物药包括：明矾、白矾、枯矾、胆矾、绿矾、黑矾。

表 12-9-1　矾类矿物元素含量表[6]

序号	药物名称	产地	X衍射结果	微量元素（μg/g）																					注
				As	Al	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Ge	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Sn	Sr	Ti	V	Zn	
1	明矾	浙江	钾明矾	25.42	5 415		0.01	0.04	0.11	0.07	0.03	0.0	0.19	0.0	0.02	0.55	0.0	0.06	0.0	0.0	0.68	0.0	0.0	1.57	液
2	白矾	浙江				<5	<0.1	0.0	<5	<50	<5				0.0			<10	0.0		<5		<25		液
3	枯矾	浙江		0.0	6109		0.0		0.13	0.31	0.25	13.3	0.78	0.0	0.03	1.07	0.0	0.09	9.26	19.42	0.41	0.07		14.2	液
4	胆矾	浙江		4.41	1.17		0.05	0.66	2.37	0.16	10 649	3.03	0.71	7.83	0.0	0.74	1.71	122.17	38.42	2.48	0.01	1.76	0.0	330.08	液
5	绿矾	山西		0.0	6.40		1.28	0.69	3	1.49	1.4	18 304	0.0	0.03	0.02	95.86	0.0	2.62	0.64	31.65	0.22	0.14	0.0	7.02	液
6	黑矾	内蒙				<5	<0.1	0.0	5	<50	<5				0.0			<10	0.0		<5		<25	<10	液

第十节　动物药中元素含量

表 12-10-1　蛤蚧各部位元素含量表[6]

序号	药物名称	产地	X衍射结果	微量元素（μg/g）								注
				Ba	Cr	Cu	Ni	Se	Sr	V	Zn	
1	尾			20	16	397	10		56	2	248	固
2	头			50	20	256	14		140	2	320	固
3	四肢			26	17	206	6	0.3	60		198	固
4	身			20	16	135	10		43		144	固

参 考 文 献

[1] 阎静等,(1996),广东微量元素科学,**3**(1)55.
[2] 孙静均等,(1987),中国矿物药研究,中国地质大学(武汉).
[3] 赵中杰等,(1983),药物分析杂志,**3**(4),243.
[4] 丁先露等,(1994),微量元素与健康研究,**11**(2),31.
[5] 孙静均、李舜贤著,(1992),中国矿物药研究,山东科学技术出版社.
[6] 王夔主编,(1996),生命科学中的微量元素,第2版,中国计量出版社.
[7] 陆定一等,(1990),天然产物研究与开发,**2**(3),11.
[8] 吴廷俊等,(1988),中药通报,**13**(10),40.

第十三章 空气和饮用水微量元素标准

随着工业化程度的提高，在人民物质生活水平提高的同时，不可避免地带来了环境污染问题。为了保障人民的身体健康，控制环境污染，许多国家都制订了大气及水的质量标准。元素的污染是环境污染的重要方面之一。本章给出了西方一些国家及我国空气、水中的微量元素卫生标准。另外，也给出了我国矿泉水的质量标准可供参考。

第一节 空气中微量元素卫生标准

表 13-1-1 我国居住区微量元素卫生标准[1]

物质名称	最高容许浓度(mg/m³)	
	一次	日平均
汞		0.000 3
氧化汞	0.02	0.007
砷化物(以 As 计)		0.003
铅及其无机化合物(以 Pb 计)		0.000 7
铬(六价)	0.001 5	
锰及其化合物(以 Mn 计)		0.01

表 13-1-2 前苏联居住区大气中有害元素最高允许浓度[2]

物质名称	最高容许浓度(mg/m³)	
	一次	日平均
V_2O_5	—	0.002
锰及其化合物(以 MnO_2 计)	—	0.01
砷化物(以 As 计)	—	0.003
Hg	—	0.000 3
铅及其无机化合物(以 Pb 计)	—	0.000 7
PbS	—	0.001 7
氟化物(以 F 计)		
气态氟化物(HF, SiF_4)	0.02	0.005
NaF, Na_2SiF_6	0.03	0.01
AlF_3, Na_3AlF_6, CaF_2	0.2	0.03
气态氟和氟盐共存	0.03	0.01
六价铬(以 CrO_3 计)	0.001 5	0.001 5

表 13-1-3 我国车间空气微量元素及其化合物的卫生标准[3]

编号	物质名称	最高允许浓度(mg/m³)	编号	物质名称	最高允许浓度(mg/m³)
	(一)有毒物质		21	铜尘	1
1	二氧化硒	0.1	22	硫化铅	0.5
2	三乙基氯化锡(皮)	0.01	23	锑及其化合物	1
3	三氧化二砷及五氧化二砷	0.3	24	铍及其化合物	0.001
4	六价铬化合物(换算成 CrO_3)	0.05	25	钼(可溶性化合物)	4
5	四乙基铅(皮)	0.005	26	钼(不溶性化合物)	6
6	金属汞	0.01	27	溴甲烷(皮)	1
7	升汞	0.1	28	碘甲烷(皮)	1
8	有机汞化合物(皮)	0.005	29	钨及碳化钨	6
9	氢化锂	0.05	30	锆及其化合物	5
10	氟化物及氟化氢(换算成 F)	1	31	羰基镍	0.001
11	氧化锌	5	32	锰及其化合物(换算成 MnO_2)	0.2
12	氧化镉	0.1		(二)生产性粉尘	
13	砷化氢	0.3	1	二氧化钛粉尘	10
14	铅烟	0.03	2	含 50%～80%游离二氧化硅粉	1.5
15	铅尘	0.05	3	含 80%以上游离二氧化硅粉尘	1
16	钴及其氧化物、钒及其氧化物	0.1	4	含 10%以上游离二氧化硅的滑石粉尘	4
17	金属钒、钒铁合金、碳化钒	1.0	5	含 10%以下游离二氧化硅的水泥粉尘	6
18	钒化合物尘	0.1	6	含 10%以下游离二氧化硅煤尘	10
19	钒化合物烟	0.02	7	铝、铝合金粉尘	4
20	铜烟	0.2	8	氧化铝粉尘	6

第二节　饮用水的微量元素标准

表 13-2-1　WHO 饮用水质量指南：与健康有关的无机组分指导值[4]

组　分	指导值(mg/L)	组　分	指导值(mg/L)
砷(As)	0.05	氟化物	1.5
镉(Cd)	0.005	铅(Pb)	0.05
铬(Cr)	0.05	汞(Hg)	0.001
氰化物	0.1	硒(Se)	0.01

表 13-2-2　WHO 饮用水欧洲标准：自来水中有毒物质的允许量(mg/L)[4]

物　质	允许含量	物　质	允许含量
铅	0.1	镉	0.01
砷	0.05	氰化物	0.05
硒	0.01	汞	—
铬(六价)	0.05	钡	1.0

表 13-2-3　WHO 饮用水欧洲标准：影响生活用水水质的物质容许含量(mg/L)[4]

物　质	最大容许值	物　质	最大容许值
酚类化合物(以酚计)	0.001	硫酸盐(以 SO_4^{2-})计	250
氟化物	1.0～1.7	硫化氢	0.05
硝酸盐(以 NO_3)计	50～100	氯化物(以 Cl 计)	200～600
铜(以 Cu 计)	0.05	阴离子洗涤剂	0.2
铁(以 Fe 计)	0.1	氨(以 NH_4 计)	0.05
锰(以 Mn 计)	0.05	游离二氧化碳	不得检出
锌(以 Zn 计)	5.0	有机物	0.2～0.5
镁(以 Mg 计)	30～125		

表 13-2-4　中国生活用水水质标准(矿物元素部分，mg/L)[5]

项　目		标　准	项　目		标　准
感官性状和一般化学指标	总硬度(以碳酸钙计)	450	毒理学指标	氟化物	1.0
	铁	0.3		氰化物	0.05
	锰	0.1		砷	0.05
	铜	1.0		硒	0.01
	锌	1.0		汞	0.001
	硫酸盐	250		镉	0.01
	氯化物	250		铬(六价)	0.05
	溶解性总固体	1 000		铅	0.05
				银	0.05
				硝酸盐(以氮计)	20

表 13-2-5 饮用天然矿泉水的界限指标(mg/L)[5]〔中华人民共和国国家标准(GB 8537—87)1987〕

项　目	指　标	项　目	指　标
锂	≥0.2	偏硅酸	≥25
锶	≥0.2	硒	≥0.01
锌	≥0.2	游离二氧化碳	≥250
溴	≥1	矿化度	≥1 000
碘	≥0.2		

注：凡符合表中各项指标之一者，可称为天然矿泉水，但锶含量在 0.2～0.4mg/L 范围和偏硅酸含量在 25～30mg/L 范围，各自都必须有水温在 20℃ 以上或水的同位素测定年龄在 10 年以上的附加条件，方可称为饮用天然矿泉水。

表 13-2-6 饮用天然矿泉水某些元素和组分的限量指标(mg/L)[5]
〔中华人民共和国国家标准(GB 8537—87)1987〕

项　目	指　标	项　目	指　标
锂	<5	汞	<0.001
锶	<5	银	<0.05
碘	<1	硼(以 H_3BO_3 计)	<30
锌	<5	硒	<0.05
铜	<1	砷	<0.05
钡	<5	氟化物(以 F^- 计)	<2.5
镉	<0.01	耗氧量(以 O_2 计)	<3
铬(六价)	<0.05	硝酸盐(以 NO_3^- 计)	<45
铅	<0.05	镭 226 放射性(Bq/L)	<1.1

参 考 文 献

[1] 中国预防医学科学院标准处，(1992)，劳动卫生国家标准汇编，中国标准出版社.
[2] 胡名操，(1990)，环境保护实用数据手册，机械工业出版社.
[3] 李鸿雁，(1991)，实用劳动手册，山东科技出版社.
[4] 夏青等，(1990)，水质标准手册，中国环境科学出版社，68.
[5] 中国标准出版社第一编辑室，(1992)，饮料产品与实验方法标准汇编 (1)，中国标准出版社.

第十四章　必需微量元素的每日推荐量

人类由于生活环境的差异和食物摄入的差异，不但存在营养性缺乏症，也有可能因过多的摄入而导致中毒性病变。在生命科学中的微量元素研究过程中，科学家们根据营养学的研究方法，经过系统研究，并在有关人群中进行考核，得出了每日推荐量，再提交权威组织（如 WHO）讨论通过后公布。本章列出了这方面的一些数据可供参考。鉴于世界上存在着贫、富国家的明显差异，众多的发展中国家还处在贫困的边缘，有的国家的人民还在饥饿线上挣扎，所以还没有很多发展中国家的数据。

钴（Co）

由于只有以维生素 B_{12}形式的钴被人体吸收才有价值，故一般食物成分表中钴含量高的食物并不一定是最好的补充维生素 B_{12}的食物。美国成年人钴的日平均摄入量为 0.14～0.58mg。

铬（Cr）

表 14-1　估计为安全和充足的每日膳食铬的摄取量

类别	年龄（岁）	摄入量（μg/kg）	
		中国	美国
婴儿	0～1/2	10～40	10～40
	1/2～1	20～60	20～60
儿童	1～3	20～80	20～80
	4～6	30～120	30～120
青少年	7～10	50～200	50～200
	11 岁以上	50～200	50～200
成年		50～200	50～200
参考文献		[1]	[2]

铜（Cu）

表 14-2　中国、美国、意大利提出的饮食中铜的日推荐量

类别	年龄（岁）	摄入量（mg）		
		中国	美国	意大利
婴儿	0～0.5	0.5～0.7	0.4～0.6	0.03～0.7
	0.5～1	0.7～1.0	0.6～0.7	0.7～1.0
	1～3	1.0～1.5	0.7～1.0	1.0～1.5
	4～6	1.5～2.0	1.0～1.5	1.5～2.0
儿童和青少年	7～10（7～9）	2.0～2.5	1.0～2.0	1.5～2.5
	11 以上（10～14）	2.0～3.0	1.5～2.5	1.5～3.0
成人		2.0～3.0	1.5～3.0	1.5～3.0
参考文献		[1]	[2]	

氟（F）

表 14-3 估计每日饮食中安全充足的氟摄取量

类别	年龄（岁）	摄入量（mg）		类别	年龄（岁）	摄入量（mg）	
		中国	美国			中国	美国
婴儿	0～0.5	0.1～0.5	0.1～0.5	儿童和青少年	4～6	1.0～2.5	1.0～2.5
	0.5～1	0.2～1.0	0.2～1.0		7～10	1.5～2.5	1.5～2.5
	1～3	0.5～1.5	0.5～1.5		11 以上	1.5～2.5	1.5～2.5
				成人		1.5～4.0	2.0～3.0
				参考文献		[1]	[2]

铁（Fe）

表 14-4 铁的日推荐量

类别	年龄（岁）	摄入量（mg）					
		中国	美国	德国	北欧	前苏联	日本
婴儿	0～0.5	10	10	6	5	7	10
	0.5～1	10	15	8	10	10	15
	1～3	10	15	8	10	10	15
儿童	4～6	10	10	8	10	15	10
	7～10（7～9）	10	10	10	10	18	10
	（10～12）	12		12			
	11～14（13～15）	15	18	12	12	18	18
	15～18（16～17）	15	18	12	12	18	18
成年男性	19～22（18～22）	12	10	12	10	10	10
	23～50	12	10	12	10	10	10
	51 以上	12	10	12	10	10	10
	11～14（13～15）	20	18	18	12～18	18	18
	15～18（16～17）	20	18	18	12～18	18	18
	19～22（18～22）	18	18	18	12～18	18	18
成年女性	23～50	18	18	18	12～18	18	18
	51 以上	18	10	12	10	18	10
	怀孕期	28	30	19	18	20	40～50
	哺乳期	28	15	16	18	25	40～50
参考文献		[1]	[2]	[3]	[3]	[3]	[4]

注：括号中的年龄范围为中国和德国的年龄范围

碘（I）

表 14-5　碘的日推荐量

类别	年龄（岁）	摄入量（μg）			类别	年龄（岁）	摄入量（μg）		
		中国	美国	日本			中国	美国	日本
婴儿	0～0.5	40	40	40	男性	19～22	150	150	150
	0.5～1	50	50	50		23～50	150	150	150
	1～3	70	70	70		51 以上	150	150	150
儿童	4～6	70	90	90		11～14	150	150	150
	7～10	120	120	120		15～18	150	150	150
	11～14	150	150	150	女性	19～22	150	150	150
	15～18	150	150	150		23～50	150	150	150
						51 以上	150	150	150
					参考文献		[1]	[2]	[4]

锰（Mn）

表 14-6　估计为安全和适宜的锰的每日膳食摄入量

类别	年龄（岁）	摄入量（mg）		类别	年龄（岁）	摄入量（mg）	
		中国	美国			中国	美国
婴儿	0～0.5	0.5～0.7	0.5～0.7	儿童和青少年	4～6	1.5～2.0	1.5～2.0
	0.5～1	0.7～1.0	0.7～1.0		7～10	2.0～3.0	2.0～3.0
	1～3	1.0～1.5	1.0～1.5		11 以上	2.5～50	2.5～50
				成人		2.5～50	2.5～50
				参考文献		[1]	[2]

钼（Mo）

表 14-7　估计每日饮食中安全充足的钼摄取量

类别	年龄（岁）	摄入量（mg）	
		中国	美国
婴儿	0～0.5	0.03～0.06	0.03～0.06
	0.5～1	0.04～0.08	0.04～0.08
	1～3	0.05～0.10	0.05～0.10
儿童和青少年	4～6	0.06～0.15	0.06～0.15
	7～10	0.10～0.30	0.10～0.30
	11 以上	0.15～0.50	0.15～0.50
成人		0.15～0.5	0.15～0.5
参考文献		[1]	[2]

硒（Se）

表 14-8　估计为安全和适宜的硒的每日摄入量

类别	年龄（岁）	摄入量（μg）	
		中国	美国
婴儿	0～0.5	15	10～40
	0.5～1	15	20～60
儿童	1～3	20	20～80
	4～6	40	30～120
	7～10	50	50～200
青少年	11 岁以上	50	50～200
成年		50	50～200
参考文献		[1]	[2]

锌（Zn）

表 14-9　中国、美国、日本锌的日推荐量

类别	年龄（岁）	摄入量（mg）		
		中国	美国	日本
婴儿	0～0.5	3	3	3
	0.5～1	5	5	5
儿童	1～3	10	10	10
	4～6	10	10	10
	7～10	10	10	10
	11～14	15	15	15
	15～18	15	15	15

类别	年龄（岁）	摄入量（mg）		
		中国	美国	日本
男性	19～22	15	15	15
	23～50	15	15	15
	51 以上	15	15	15
	11～14	15	15	15
	15～18	15	15	15
女性	19～22	15	15	15
	23～50	15	15	15
	51 以上	15	15	15
妊娠期		20	20	20
哺乳期		20	25	25
参考文献		[1]	[2]	[4]

参 考 文 献

[1] 中国营养学会，(1990)，营养学报，**12** (1)，1.

[2] Food & Nutr. Board. Recommended Dietary Allowance (10th ed). (1989), Washington D C.

[3] Trichopoulou A. European, (1990) *J. Clin Nutr.*, **44** (2 suppl.), 6.

[4] 川村信一郎，营养所要量与摄取量，(1982)，三共出版株式会社，东京.

第十五章　微量元素与代谢疾病

对微量元素与疾病、健康之间的关系的认识正在逐步深入。近二十年来，人类通过科学研究，获得了大量的有关这种关系的资料——微量元素数据，通过对这些数据的收集、整理、分析，总结出了一些规律。无疑这些数据为今后对微量元素与疾病、健康之间的关系，诸如病因、病理、微量元素代谢、必需微量元素营养及药物、有害微量元素的毒理等方面的研究打下了良好的基础，同时可为临床某些疾病的诊断与防治提供一定的参考。

近年来，科学家们对人体必需微量元素的研究十分重视，这是因为：

第一，必需微量元素在人体内起着重要的作用。当这些元素与氨基酸蛋白质或其它生物分子结合，形成各种酶、激素、维生素以后，会产生各种各样的独特的生物学作用、特殊的生理功能及生化反应，如含铁、锌、铜、锰、硒的数百种酶，含碘的甲状腺激素，含钴的维生素 B_{12}，含铁的细胞色素、血红蛋白等等。

第二、必需微量元素相对于维生素而言，在人体内无法合成，只能通过摄入，而且摄入量有一定的范围，既不能少，又不能多，因此最适营养范围的研究显得十分重要。

第三、在临床医学上，过去病因不很清楚的一些疾病由于含微量元素药物或营养品的应用而得到预防和治愈，如碘对碘缺乏病、硒对克山病的防治等。

在正常情况下，一般人体各个组织、器官、体液中微量元素的含量，反映了人体对微量元素的摄入量。机体对每种元素的耐受量是有一定限度的，超过了这个限度，将可能出现中毒现象。对于必需元素，机体对其不仅有最低限，而且同样也有最高限。不同的元素，这种上、下限不一样，上、下限之间的幅度不一样，而且不同地区、不同种族、不同性别、不同年龄段也略有差异。但是正是由于有了这些数据，上面所述的限度、幅度和差异才有据可查。

微量元素与疾病、健康之间的关系是复杂的。到目前为止，人类对这种复杂性已经有了一定的认识。例如，碘与人体健康具有十分密切的关系，是甲状腺激素的必需成分。如果人体摄入碘的量缺乏，则有可能导致甲状腺肿、克汀病的发生，然而碘的摄入量过多也有可能导致甲状腺肿，因此临床上对甲状腺肿的治疗首先必须判明病因，即是缺碘所致还是高碘所致，再对症下药，才能药到病除。还有，我们分析了某种疾病患者的组织、器官或体液中一些微量元素的含量，发现有些高于正常值，有些低于正常值，我们是不是就可以说，这种疾病就是由于这些微量元素的摄入量过多或过低所致呢？过早地下这样的结论显然是不合适的。这里面至少存在如下问题需要考虑：是这种(些)元素摄入量过多或过少导致该疾病的发生，还是由于患了这种疾病之后导致机体微量元素代谢失衡？此外，即使环境中某种微量元素的缺少是导致某种疾病发生的原因之一，但仍应注意到这种“导致”可能是有条件的。例如，在克山病病区的环境中，硒水平明显低于正常值，通过补硒也确实可以预防克山病的发生。但从现有的研究结果来看，硒显然不是克山病病因的唯一因子。这就是为什么有的缺硒地区有克山病发生，而另一些缺硒地区没有克山病发生的原因。

物质之间的互相作用是客观存在的。这种作用不仅是微量元素与其载体——生物分子的作用（没有这种作用，必需微量元素将没有生物活性或活性很低），而且微量元素之间也存在互相作用，这些作用包括拮抗作用和协同作用。如镉能降低锌的吸收和生物功能，锌能拮抗镉的毒性；钼能阻碍铜的吸收，铜能拮抗钼的毒性；砷能拮抗硒的毒性，钴能增强硒的毒性；铁与锰既能相互干扰在消化道中的吸收过程，又能协同生血效果；水银矿山工人器官中发现存在等摩尔比的硒-汞复合体，而且在体内高度积累，其浓度高出正常人几百倍，而未出现严重的汞中毒或硒中毒事件。进一步的研究结果表明，硒与汞之间存在着拮抗作用，两者的相互作用提高了机体对两者的耐受性等等，这样的关系还可以举出很多。因此，进行生命科学中的微量元素研究不能单纯考虑某一个元素，而应综合考虑。

分析方法对生物样品微量元素的测定结果的影响也是存在的（详见本书有关章节），不同的分析方法得到的微量元素数据可能不完全相同。这是因为进行生物组织中微量元素测定时，各种测定方法的灵敏度和选择性各不完全相同。样品的前处理对测定结果也有一定的影响，如所取样品的均匀性、代表性、取样品和处理样品

的器具对样品的玷污，所用试剂（或洗涤剂）的纯度，干燥、消化样品时某些元素的挥发等等。因此，在参考这些微量元素数据时，分析方法包括样品前处理的方法应具有可比性。在本章数据表中没有列出分析方法，建议使用者应查阅原始文献。

第一节　心血管疾病

一、冠心病、风湿性心脏病、心肌病

表 15-1-1　北京地区冠心病人发元素含量（M ± SD，μg/g）[1]

	n	Zn	Cu	Fe	Mn	Mg	Sr
正常人	103	155.93 ± 33.23	7.64 ± 1.32	11.60 ± 3.89	0.61 ± 0.48	30.75 ± 13.49	2.51 ± 1.72
冠心病组	34	129.07 ± 27.84*	7.84 ± 2.30	12.40 ± 6.99	0.47 ± 0.43	27.26 ± 11.76	2.16 ± 1.38

注：和正常人比较 * $P<0.001$。

表 15-1-2　老年冠心病人发元素含量*（M ± SD，μg/g）[2]

元素	老年冠心病组（$n=25$）	健康老年组（$n=32$）	元素	老年冠心病组（$n=25$）	健康老年组（$n=32$）
Cd	0.083 ± 0.064	0.063 ± 0.047	Zn	190.99 ± 71.19	141.5 ± 21.43
Cr	0.54 ± 0.34	0.39 ± 0.29	Ca	1535.1 ± 360.2	1119.3 ± 481.31
Cu	7.22 ± 1.53	10.9 ± 2.57			

* 原文未作显著性检验。

表 15-1-3　心绞痛发作时与缓解后的血清锌、铜含量（M ± SD，μg/dL）[3]

组别	n	Zn	Cu	Cu/ Zn
对照组	17	149.97 ± 55.01	101.59 ± 22.95	0.72 ± 0.42
心绞痛发作	24	99.45 ± 37.31	115.37 ± 28.62	1.35 ± 0.72
心绞痛发作	24	128.59 ± 54.81	62.62 ± 25.8	0.61 ± 0.49
P 值		(1) : (2) $P<0.01$	(1) : (2) $P<0.01$	(1) : (2) $P<0.01$
		(1) : (3) $P<0.01$	(1) : (3) $P<0.01$	(1) : (3) $P<0.05$
		(2) : (3) $P<0.01$	(2) : (3) $P<0.01$	(2) : (3) $P<0.01$

表 15-1-4　印度心肌梗塞患者血清铜、锌含量（M ± SD，μg/g）[4]

组别	血清 Cu					血清 Zn				
	1 天	4 天	7 天	10 天	14 天	1 天	4 天	7 天	10 天	14 天
对照者（$n=30$）			112.47 ± 11.22					109.43 ± 10.08		
急性心肌梗塞病（$n=30$）	135.07** ± 5.79	174.02** ± 14.92	187.41** ± 17.91	182.83** ± 14.96	167.73** ± 13.72	93.02** ± 5.76	77.80** ± 9.88	83.60** ± 9.28	96.69** ± 8.44	106.79** ± 7.06

注：与对照者 * $P<0.05$；** $P<0.001$。

表 15-1-5 德国心肌梗塞患者全血/血清硒含量（M ± SD, μmol/L）[5]

心肌梗塞时间	血清 Se（n）	全血 Se（n）	心肌梗塞时间	血清 Se（n）	全血 Se（n）
第 1 天	0.90 ± 0.19（83）	1.15 ± 0.20（83）	3 个月	0.92 ± 0.15（27）	1.14 ± 0.19（28）
第 10 天	0.92 ± 0.16（73）	1.12 ± 0.21（75）	6 个月	0.95 ± 0.15（48）	1.17 ± 0.22（46）
第 20 天	0.93 ± 0.14（68）	1.17 ± 0.20（74）	12 个月	1.00 ± 0.15（35）	1.24 ± 0.17（34）

表 15-1-6 急性心肌梗塞病人血浆中的元素含量（μg/g）[6]

分组	Fe	Se	Zn	Rb	Co
健康对照组	766 ± 264（26）	69.3 ± 16.4（40）	598 ± 70（40）	122 ± 42（27）	0.256 ± 0.162（38）
急性心梗组	503 ± 173**（17）	56.9 ± 14.3**（26）	402 ± 130**（26）	151 ± 39*（17）	0.285 ± 0.140（25）

注：和对照组相比，* $P<0.05$；** $P<0.001$。括号中数字为例数。

表 15-1-7 老年糖尿病、冠心病、高脂血症患者血清铜、锌、钙、镁含量比较（X ± S）[7]

分组	例数	Cu（μmol/L）	Zn（μmol/L）	Mg（μmol/L）	Ca（μmol/L）
健康对照组	51	19.895 ± 3.573	18.865 ± 2.081	0.971 ± 0.136	2.715 ± 0.174
糖尿病组	115	19.990 ± 3.762	17.075 ± 3.534*	0.955 ± 0.082	2.808 ± 0.160*
冠心病组	42	18.746 ± 3.085	20.012 ± 6.518	0.931 ± 0.078	2.825 ± 0.202*
高脂血症组	18	17.015 ± 3.148*	17.595 + 2.892**	1.013 ± 0.097	2.759 ± 0.156

注：对照组相比 $P<0.01$；**与对照组相比 $P<0.05$。

表 15-1-8 老年冠心病与健康组头发元素含量比较（μg/g）[8]

元素	老年冠心病组（95 例）X ± S	老年健康组（254 例）X ± S	t	P	元素	老年冠心病组（95 例）X ± S	老年健康组（254 例）X ± S	t	P
Mn	0.76 ± 0.04	1.41 ± 1.39	3.592	<0.001	Zn/Cu	16.05 ± 6.65	29.33 ± 7.61	14.746	<0.001
Mg	39.71 ± 15.11	49.42 ± 38.07	6.365	<0.001	Cu	10.13 ± 2.23	7.80 ± 2.05	8.877	<0.001
Ca	677.59 ± 593.57	816.71 ± 560.40	1.980	<0.05	Fe	30.09 ± 11.72	27.56 ± 22.48	1.365	>0.05
Cr	1.16 ± 0.89	2.38 ± 1.48	9.367	<0.001	Sr△	0.74 ± 0.05	0.73 ± 0.03	0.394	>0.05
Zn	162.63 ± 47.58	220.97 ± 64.42	9.205	<0.001					

△：$M \pm S_m$。M 为中位数，S_m 为中位数标准误差。

表 15-1-9　急性心肌梗塞后血清微量元素含量表（$\bar{X} \pm S$）

	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	$Ⅰ_A$	$Ⅰ_B$
Cu (mmol/L)	0.016 9±0.004**	0.013 8±0.004	0.014 2±0.003	0.018 6±0.005*	0.014 9±0.003
Fe (mmol/L)	0.013 8±0.006**	0.024 3±0.010	0.022±0.007	0.011 9±0.005	0.156±0.009
Zn (mmol/L)	0.014±0.002**	0.018 3±0.005	0.019±0.005	0.021 9±0.014 3*	0.014 3±0.002
Mg (mmol/L)	0.86±0.147	0.80±0.197	0.95±0.27	0.877±0.18	0.844±0.166
Mn (μmol/L)	0.07±0.037	0.08±0.037	0.09±0.040	0.072±0.04	0.071±0.003 6
Co (μmol/L)	0.258±0.089	0.287±0.093	0.280±0.180	0.267±0.082	0.243±0.095
Ni (μmol/L)	0.422±0.263	0.453±0.211	0.57±0.43	0.405±0.279	0.499±0.235
Cd	0.113±0.045	0.134±0.018	0.10±0.08	0.117±0.0	550.109±0.036
Cr (μmol/L)	0.194±0.221	0.180±0.095	0.21±0.17	0.179±0.216	0.205±0.231

注：* $Ⅰ_A$ 与 $Ⅰ_B$ 比较 $P<0.05$，** Ⅰ与Ⅱ、Ⅲ比较 $P<0.001$。

Ⅰ：急性心肌梗塞组；$Ⅰ_A$：并发症及死亡组；$Ⅰ_B$：无并发症组。

Ⅱ：冠心病组。

Ⅲ：对照组。

表 15-1-10　某些国家急性心肌梗塞病人血清/全血硒含量（M±SD，μg/L）[9]

国别	急性心肌梗塞患者	健康者	作者	国别	急性心肌梗塞患者	健康者	作者
芬兰（1977）	48±12	66±11	Westermark	法国（1987）	74±2	85±2	Auzepy et al
芬兰（1977）	64±15*	87±17*	Westermark	东德（1986）	53±21	77±17	Peters et al
西德（1986）	56±15	78±11	Oster et al	瑞典（1987）	65±17	74±13	Plantin et al
西德（1986）	76±16*	93±18*	Oster et al				

注：1. * 系全血硒含量，余为血清硒含量。

2. 各组病人与健康者比较，$P<0.05$。

表 15-1-11　正常人和心肌梗塞病人头发元素含量（M±SD，μg/g）[10]

元素	正常人	急性心梗病人	陈旧心梗病人	元素	正常人	急性心梗病人	陈旧心梗病人
Ca	753.83±265.58 (n=24)	506.18±251.3** (n=21)	575.16±200.66** (n=33)	Cu	7.78±1.87 (n=23)	7.62±1.73 (n=21)	7.11±1.57 (n=33)
Mg	63.22±42.03 (n=24)	96.35±66.27* (n=21)	100.36±58.40** (n=33)	P	131.76±20.52 (n=24)	144.48±44.26** (n=18)	166.34±42.91* (n=24)
Fe	34.92±13.53 (n=24)	18.18±9.11** (n=21)	21.51±18.25** (n=33)	Mn	3.87±2.14 (n=24)	0.94±0.77** (n=20)	0.75±0.58** (n=33)
Zn	191.14±49.16 (n=23)	166.97±41.47* (n=21)	172.88±39.50** (n=33)				

注：和正常人比较，* $P<0.15$；** $P<0.01$。

表 15-1-12　冠心病、风心病、心肌病人血清微量元素含量（M ± SE）[11]

	例数	Cu（μg/mL）	Zn（μg/mL）	Se（μg/mL）	Cr（μg/mL）	Mn（μg/mL）
对照组	40	1.227 ± 0.034	1.0 ± 0.024	0.062 5 ± 0.004 7	8.945 ± 0.004 7	12.163 ± 0.666
冠心病	36	1.448 ± 0.051**	0.904 ± 0.033*	0.079 0 ± 0.006 1*	9.213 ± 0.917	11.69 ± 0.847
风心病	27	1.740 ± 0.068***	0.815 ± 0.045**	0.058 7 ± 0.003 5	8.220 ± 0.671	9.02 ± 0.731**
心肌病	34	1.746 ± 0.055***	0.948 ± 0.024	0.034 0 ± 0.002 2***	8.868 ± 0.692	10.96 ± 0.795

注：和对照组比较，＊$P<0.05$；＊＊$P<0.001$；＊＊＊$P<0.000\ 1$。

表 15-1-13　不同国家心肌病患者血清/全血硒含量的比较（M ± SD，μg/L）[9]

国别	心肌病患者	健康者	国别	心肌病患者	健康者
德国	48 ± 16	80 ± 13	法国	69 ± 2	85 ± 2
法国	82 ± 26	118 ± 18	中国△	39 ± 12	86 ± 28
法国	70 ± 3	86 ± 2			

注：1. 患者和健康者均来自不同国家的非克山病地区。
　　2. 各组病人与健康者比较，$P<0.05$。
　　3. △系指中国 11 个大城市病人的全血硒含量。

表 15-1-14　土耳其心脏疾患儿童发中铜、锌、镁含量（M ± SE，μg/g）[12]

组别	n	Cu	Zn	Mg
对照组	20	20.0 ± 2.4	166 ± 17.0	122 ± 15.7
心脏疾患	5	8.3 ± 0.7*	221 ± 22.8*	61 ± 9.5*

注：1. 调查对象为 1～36 月儿童。
　　2. 与对照组比较，＊$P<0.05$。

表 15-1-15　不同疾病人群的血清微量元素含量（M ± SD，μmol/L）[13]

分组	年龄	Cr	Mn	Se	Zn	Cu
冠心病Ⅰ	45～81	0.045 ± 0.048** (n = 64)	0.026 ± 0.027** (n = 64)	1.021 ± 0.299** (n = 55)	12.586 ± 2.200* (n = 60)	15.429 ± 3.376** (n = 60)
冠心病Ⅰa	45～76	0.043 ± 0.039** (n = 27)	0.026 ± 0.03** (n = 27)	1.113 ± 0.364** (n = 23)	12.730 ± 1.631 (n = 25)	15.277 ± 3.630 (n = 25)
糖尿病Ⅱ	44～75	0.052 ± 0.040** (n = 39)	0.048 ± 0.046** (n = 39)	1.180 ± 0.409** (n = 28)	12.855 ± 1.644 (n = 35)	15.632 ± 3.52** (n = 36)
糖尿病Ⅱa	37～69	0.061 ± 0.047** (n = 21)	0.056 ± 0.047** (n = 21)	1.269 ± 0.454** (n = 15)	13.119 ± 1.778 (n = 19)	16.452 ± 2.411** (n = 19)
高血压Ⅲ	40～87	0.048 ± 0.047** (n = 75)	0.039 ± 0.045** (n = 75)	1.083 ± 0.326** (n = 53)	13.00 ± 2.260* (n = 74)	15.262 ± 3.095** (n = 74)
高血压Ⅲa	40～70	0.054 ± 0.038** (n = 34)	0.045 ± 0.053** (n = 34)	1.235 ± 0.343** (n = 19)	13.371 ± 2.364 (n = 34)	15.003 ± 2.531 (n = 34)
高血脂病Ⅳ	40～67	0.048 ± 0.040** (n = 19)	0.048 ± 0.051** (n = 18)	1.330 ± 0.432** (n = 12)	12.111 ± 2.207* (n = 18)	14.183 ± 3.163 (n = 18)
对照组	15～60	0.098 ± 0.076 (n = 149)	0.096 ± 0.041 (n = 143)	0.89 ± 0.15 (n = 244)	13.700 ± 3.00 (n = 153)	14.300 ± 2.700 (n = 151)

注：1. 和对照组比较，＊$P<0.05$；＊＊$P<0.01$。
　　2. a 组病人只患表中所列的一种疾病；无 a 组病人患有二种以上疾病。

表 15-1-16　五种心血管病患者血清微量元素含量（M ± SE，μg/mL）[14]

分组	n	Cu	Fe	Mg	Mn	Se	Zn
冠心病	85	0.977 2 ± 0.427	9.631 ± 20.553*	30.322 ± 7.655**	0.172 ± 0.130**	1.914 ± 1.632	5.842 ± 4.130
高血压	52	1.198 ± 0.735	13.539 ± 19.628*	30.639 ± 6.666**	0.196 ± 0.232** （n = 41）	2.462 ± 2.354 （n = 32）	6.687 ± 6.125 （n = 50）
心肌病	17	0.840 ± 0.220	37.111 ± 37.283*	29.926 ± 6.841**	0.249 ± 0.231**	0.079 ± 0.034**	2.633 ± 0.708** （n = 16）
风心病	31	1.158 ± 0.499	10.308 ± 11.400	30.213 ± 10.823**	0.154 ± 0.123** （n = 25）	1.442 ± 0.794 （n = 17）	7.288 ± 6.965 （n = 29）
急性心梗	59	1.235 ± 0.639	10.169 ± 15.098	31.891 ± 7.271**	0.137 ± 0.128** （n = 41）	0.083 ± 0.041** （n = 39）	3.471 ± 3.214**
对照组	46	0.946 ± 0.566	14.413 ± 3.693	20.968 ± 9.917	0.038 ± 0.013	0.141 ± 0.030	6.541 ± 5.037

注：与对照组比较，* $P<0.05$；** $P<0.01$。

表 15-1-17　印度新德里冠心病、高血压患者指甲微量元素含量（M 或 M ± SE，μg/g）[15]

被调查者	n	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
男性：								
对照	24	1.1 ± 0.2	0.9 ± 0.1	18.4 ± 2.3	1.7 ± 0.2	1.9 ± 1	9.0 ± 1	241.1 ± 19
单纯冠心病患者	2	1.4 ± 1	0.9 ± 0.1	5.5 ± 1.7	3.5 ± 2	2.9 ± 2	8.1 ± 4.5	184.2 ± 45
单纯高血压患者	19	1.4 ± 0.3	1.4 ± 0.4	26.9 ± 9	2.8 ± 0.4	3.5 ± 2	8.3 ± 1.6	217.7 ± 28
冠心病 + 高血压患者	5	1.7 ± 0.6	0.7 ± 0.2	18.2 ± 11	1.7 ± 0.6	2.1 ± 1	9.5 ± 3	284.5 ± 19
女性：								
对照	34	1.2 ± 0.2	0.9 ± 0.1	27.9 ± 4	3.6 ± 0.4	2.7 ± 0.4	15.4 ± 2	287.6 ± 14
单纯冠心病患者	1	0.7	1.0	24.7	1.6	5.3	5.0	104.4
单纯高血压患者	13	1.1 ± 0.3	1.2 ± 0.3	25.5 ± 6	3.9 ± 0.6	2.9 ± 0.7	9.4 ± 2	208.2 ± 35**
冠心病 + 高血压患者	3	2.2 ± 0.5	0.7 ± 0.01	18.4 ± 6	7.1 ± 1	3.6 ± 1	15.2 ± 4	194.3 ± 94*

注：与对照组比较，* $P<0.05$；** $P<0.01$。

表 15-1-18　印度新德里冠心病、高血压患者毛发微量元素含量（M ± SE，μg/g）[15]

被调查者	n	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
男性：								
对照者：	25	0.8 ± 0.2	2.7 ± 0.4	52.1 ± 11.2	7.8 ± 1.1	3.6 ± 0.5	8.5 ± 1.9	202.5 ± 16.8
单纯冠心病患者	12	1.1 ± 0.5	2.1 ± 0.5	35.1 ± 6.8	5.1 ± 1.2	2.8 ± 0.5	20.8 ± 8.5	182.1 ± 37.7
单纯高血压患者	24	0.4 ± 0.08*	1.7 ± 0.4	24.5 ± 3.7*	1.9 ± 0.4**	2.8 ± 0.5	11.8 ± 3.2	172.7 ± 21.2
冠心病 + 高血压患者	10	0.8 ± 0.1	2.7 ± 0.8	26.0 ± 4	4.7 ± 0.7	4.7 ± 1.4	6.7 ± 1.6	202.5 ± 36.4
女性：								
对照	85	0.9 ± 0.09	2.8 ± 0.2	54.5 ± 5.4	5.0 ± 0.3	4.9 ± 0.5	13.7 ± 1.7	229.5 ± 11.2
单纯冠心病患者	3	0.9 ± 0.3	1.9 ± 0.8	31.2 ± 18.3	9.1 ± 1.5	4.6 ± 0.8	6.3 ± 3.2	208.3 ± 30
单纯高血压患者	67	0.7 ± 0.08	1.8 ± 0.1**	40.9 ± 5.3	5.1 ± 0.4	3.5 ± 0.3	12.1 ± 1.7	183.3 ± 14.5**
冠心病 + 高血压患者	11	0.4 ± 0.09	1.6 ± 6.3	69.1 ± 16.3	4.8 ± 0.2	4.6 ± 0.8	15.5 ± 5	139.0 ± 33.7**

注：与对照组比较，* $P<0.05$，** $P<0.01$。

二、高　血　压

表 15-1-19　高血压患者与正常对照组血清微量元素含量比较（M ± SD，μmol/L）[16]

元素	对照组（n = 60）	高血压组（n = 45）	P	元素	对照组（n = 60）	高血压组（n = 45）	P
Zn	19.70 ± 3.75	16.45 ± 2.85	<0.001	Ni	0.42 ± 0.27	0.39 ± 0.01	>0.05
Cd	0.44 ± 0.27	0.85 ± 0.40	<0.001	Co	2.87 ± 1.05	2.23 ± 0.62	<0.001
Cu	17.23 ± 3.48	17.58 ± 3.11	>0.05	Ti	0.82 ± 0.50	0.61 ± 0.31	<0.05
Mg	783.71 ± 294.29	1 022.20 ± 399.91	<0.001	Cr	0.27 ± 0.24	0.31 ± 0.12	>0.05
Ca	2 211.09 ± 430.72	2 308 ± 276.29	<0.001	Cd/Zn	0.045 1 ± 0.032 1	0.092 0 ± 0.050 0	<0.01

表 15-1-20　高血压病人血清中微量元素含量（M ± SD，μmol/L）[17]

元素	高血压病组（n = 60）	正常对照组（n = 30）	P	元素	高血压病组（n = 60）	正常对照组（n = 30）	P
Si	21.716 ± 9.210	57.316 ± 15.091	P<0.01	Sr	0.52 ± 0.15	0.53 ± 0.20	NS
Cr	17.281 ± 0.577	25.344 ± 0.902	P<0.01	Mn	2.520 ± 0.091	2.346 ± 0.079	NS
Zn	16.610 ± 3.195	18.819 ± 3.258	NS	Cd	0.909 ± 0.062	0.695 ± 0.048	P<0.01
Ca	2.812 ± 813	2 225 ± 445	P<0.05	Cu/Zn	0.73	0.85	NS
Cu	12.037 ± 0.949	16.074 ± 2.340	P<0.01				

注：NS = 无统计学意义。

表 15-1-21　原发性高血压患者血液元素含量（M ± SD）[18]

样品	元素	正常人组（n = 60）	病人组（n = 60）
血浆	Zn（μmol/L）	17.07 ± 3.67	15.40 ± 3.65*
	Cu（μmol/L）	4.44 ± 3.11	15.64 ± 3.16*
	Fe（mmol/L）	31.03 ± 8.88	36.94 ± 13.59**
	K（mmol/L）	4.59 ± 1.14	4.74 ± 1.22
	Na（mmol/L）	162.2 ± 12.7	155.6 ± 13.7**
红细胞	K（mmol/L）	94.43 ± 6.75	90.77 ± 5.75**
	Na（mmol/L）	10.22 ± 2.45	11.64 ± 3.31**

注：与正常组比较，* P<0.05；** P<0.01。

表 15-1-22　高血压患者头发元素含量（M ± SE，μg/g）[19]

元素	健康人（n = 1）	高血压患者（n = 32）
Ca	705 ± 271	608 ± 268
Cr	1.12 ± 0.59	1.72 ± 0.98
Mn	2.11 ± 1.08	2.05 ± 1.05
Fe	18.4 ± 9.2	20.7 ± 9.5
Ni	1.21 ± 0.87	1.36 ± 0.92
Cu	14.3 ± 5.9	8.6 ± 5.0**
Zn	178 ± 71	374 ± 105**
Pb	3.4 ± 3.2	4.3 ± 3.0
Sr	2.6 ± 1.2	1.5 ± 1.1**

注：和健康人比较，** P<0.01。

表 15-1-23 高血压及血压正常人血、尿 Zn，Cu 含量[20]

	样品	M ± SE	t	P		样品	M ± SE	t	P
血清 Zn (μg/100mL)	H	83 ± 2.52	1.08	NS	血清 Cu (μg/100mL)	H	84 ± 4.23	0.12	NS
	N	87 ± 2.75				N	81 ± 2.91		
尿 Zn (μg)	H	213 ± 18.9	0.60	NS	尿 Cu (μg)	H	6.80 ± 0.58	0.75	NS
	N	199 ± 17.8				N	8.27 ± 0.93		

注：H—高血压患者；N—正常人；NS—无统计学意义。

表 15-1-24 41 例高血压患者血清中 5 种元素测定结果[21]

组别	例数	Zn	Fe	Cu	Ca	Mg	Cn/Zn
对照组	41	12.7 ± 3.6	16.2 ± 7.0	16.7 ± 3.0	1 909.4 ± 326.6	878.1 ± 593.8	0.69
高血压组	41	13.7 ± 11.9	27.0 ± 23.2	9.4 ± 4.8	1 396.2 ± 533.2	1 361.3 ± 815.6	1.32
P 值		>0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	

表 15-1-25 35 例老年高血压病及健康对照组血清 6 种元素含量比较（μg/mL）[22]

元素	对照组 X ± SE	高血压病组 X ± SE	高血压组与对照组 t	元素	对照组 X ± SE	高血压病组 X ± SE	高血压组与对照组 t
Ca	84.65 ± 8.05	125.21 ± 11.96	$P<0.01$	Zn	1.84 ± 0.15	1.02 ± 0.05	$P<0.01$
Cu	0.95 ± 0.03	1.28 ± 0.05	$P<0.01$	Mn	0.026 ± 0.004	0.015 ± 0.003	$P<0.05$
Se	0.44 ± 0.04	0.29 ± 0.02	$P<0.01$	Fe	2.29 ± 0.26	1.09 ± 0.39	$P<0.05$

表 15-1-26 几种疾病患者尿中微量元素病例-对照研究结果（μmol/L）[23]

组别	例数	Cu $\bar{X} \pm S$	Zn $\bar{X} \pm S$	Ni $\bar{X} \pm S$
高血压病	40	0.589 ± 0.287	7.752 ± 5.673	1.700 ± 0.712**
对照	40	0.647 ± 0.231	7.920 ± 6.300	1.330 ± 0.627
脑血管意外	45	0.631 ± 0.250	10.520 ± 6.055**	1.278 ± 0.739
对照	45	0.661 ± 0.277	7.798 ± 4.923	1.284 ± 0.688
冠心病	55	0.513 ± 0.277*	7.110 ± 5.061	1.337 ± 0.579
对照	55	0.723 ± 0.346	7.538 ± 5.841	1.320 ± 0.729
消化性溃疡	40	0.819 ± 0.570	9.144 ± 7.706	1.857 ± 0.816**
上消化道出血	40	0.531 ± 0.420*	7.768 ± 5.245	1.738 ± 0.564**
对照	60	0.716 ± 0.496	7.752 ± 5.734	1.368 ± 0.731
慢性支气管炎	105	0.713 ± 0.590	10.535 ± 7.859**	1.402 ± 0.688
对照	80	0.690 ± 0.471	7.951 ± 5.841	1.448 ± 1.045
癌症	85	0.967 ± 0.702	14.891 ± 13.455**	1.273 ± 0.525
对照	85	0.663 ± 0.461	8.334 ± 5.872	1.404 ± 0.792

注：* $P<0.05$；** $P<0.01$。

三、动脉粥样硬化

表 15-1-27　人体动脉粥样化斑块的元素含量（M±SD，μg/g 干重）[267]

元素	粥样化斑块（n=27）	正常动脉壁（n=27）
P	7 400±1 400	16 100±5 900
S	6 200±1 900	10 700±2 100
Cl	6 300±47 00	10 900±4 700
K	2 300±1 900	5 500±2 600
Ca	3 000±2 300	16 600±6 300
Fe	44.4±13.2	271±55
Cu	9.9±26.1	17.3±4.7
Zn	67.0±18.3	124±24
Br	42.8±37.6	88.4±31.8
Rb	2.23±1.77	6.11±4.34
Sr	3.00±2.32	10.2±6.5
Pb	1.63±1.37	8.56±5.19

表 15-1-28　人体粥样硬化主动脉的元素含量（M±SD，μg/g 干重）[267]

元素	粥样硬化主动脉	正常主动脉
	（年龄 50.2±16.8，n=27）	（年龄 29.8±14.00，n=14）
P	11 400±2 000	1 000±2 400
S	9 000±1 800	9 100±2 100
Cl	9 400±2 600	9 700±3 200
K	4 700±1 500	4 300±1 400
Ca	±9 200±4 300	5 100±3 600
Fe	168±81	144±73
Cu	15.0±5.1	14.5±5.4
Zn	100±33	92.8±33
Br	64.6±21.1	70.7±17.8
Rb	3.27±1.15	3.19±1.24
Sr	5.94±3.21	4.29±3.69
Pb	2.94±2.06	1.64±0.65

表 15-1-29　罗马尼亚闭塞性动脉粥样硬化症患者血清铜、锌含量（M±SD，μmol/L）[268]

元素	n	Zn	Cu	Zn/Cu
Ⅱ期动粥患者	88	15.53±0.35	19.51±0.58*	0.85±0.03
Ⅲ期动粥患者	37	15.17±0.70	20.24±0.90*	0.79±0.04*
Ⅳ期动粥患者	35	15.25±0.64	20.97±0.85**	0.75±0.04**
对照者	67	15.52±0.44	17.67±0.65	0.88±0.03

注：与对照组比较，* $P<0.05$；** $P<0.01$。

表 15-1-30　罗马尼亚各年龄段闭塞性动脉粥样硬化症患者血清铜含量（M±SD，μmol/L）[268]

年龄	40～50 岁	51～60 岁	61～70 岁	71 岁以上
Ⅱ期动粥患者	19.36±0.79**（22）	19.50±1.05**（36）	20.07±1.06（24）	18.26±2.37（8）
Ⅲ期动粥患者	21.32±1.68**（10）	16.88±2.27（6）	19.62±1.46（15）	21.41±1.63*（6）
Ⅳ期动粥患者	18.74±1.22（9）	21.13±1.58（11）	22.55±2.28（8）	21.75±1.66**（7）
对照者	15.72±1.07（19）	15.85±0.91（16）	18.27±1.01（12）	17.68±0.65（20）

注：1. 括号内为样本例数。

2. 与对照者比较，* $P<0.02$；** $P<0.01$。

表 15-1-31 法国腹动脉粥样硬化病人行主动脉权修复术后补锌对机体血液学指标的影响[269]

项目	组别	补锌前一天	补锌后即刻	补锌后两天
血清 Zn	安慰剂组	86.4 ± 13.00	73.67 ± 18.37c	60.40 ± 11.47d
(μg/dL)	补锌组	86.1 ± 14.76	79.07 ± 20.10	83.33 ± 24.04
白蛋白	安慰剂组	44.81 ± 6.11	36.64 ± 6.03d	39.28 ± 5.56c
(g/L)	补锌组	45.06 ± 7.74	37.66 ± 7.63c	41.87 ± 5.57
Zn/白蛋白	安慰剂组	1.96 ± 0.395	2.04 ± 0.579	1.57 ± 0.402d
(μg/L)	补锌组	1.93 ± 0.533	2.06 ± 0.518	1.91 ± 0.456
粒细胞 Zn	安慰剂组	85.67 ± 46.34	94.85 ± 65.42	57.13 ± 20.8a
($\mu g/10^{10}$)	补锌组	91.80 ± 65.5	82.53 ± 59.31	125.1 ± 85.5
单核细胞 Zn	安慰剂组	75.23 ± 29.62	102.5 ± 37.07	113.1 ± 40.4b
($\mu g/10^{10}$)	补锌组	89.80 ± 32.9	115.0 ± 37.88	138.9 ± 76.8b
Fe	安慰剂组	27.16 ± 15.50	40.91 ± 12.93*	9.96 ± 10.40d
(μmol/L)	补锌组	19.93 ± 10.87	37.80 ± 12.32d	10.57 ± 7.28c
转铁蛋白	安慰剂组	2.92 ± 0.84	2.39 ± 0.59c	1.87 ± 0.49d
(g/L)	补锌组	2.80 ± 0.54	2.27 ± 0.46c	1.89 ± 0.41d

注：1.30 位患者随机分为安慰剂组和补锌组，每组 15 位病人。

2. 补锌组每天补充葡萄糖酸锌 30mg，共 3 天。

3. 与补锌前一天比较，a：$P<0.05$；b：$P<0.02$；c：$P<0.01$；d：$P<0.001$。

表 15-1-32 罗马尼亚高脂血症患者的血清脂质及锌、铜含量（M ± SD）[24]

	胆固醇 (μg/L)	甘油三酯 (μg/L)	Zn (μg/dL)	Cu (μg/dL)	Zn/Cu
对照组（65）	197.35 ± 3.67	116.00 ± 4.43	117.67 ± 4.43	106.77 ± 4.05	1.19 ± 0.06
Ⅱa（20）	371.70 ± 21.88***	153.55 ± 12.03*	114.75 ± 8.26	128.35 ± 10.93*	0.95 ± 0.07**
Ⅱb（42）	347.98 ± 6.75***	278.57 ± 11.60***	122.04 ± 5.60	150.02 ± 8.95***	0.91 ± 0.065***
Ⅳ（32）	316.36 ± 10.88***	562.13 ± 60.45***	122.63 ± 4.85	121.6 ± 6.82*	1.07 ± 0.07
Ⅴ（6）	378.50 ± 47.00***	1 959.50 ± 557.88***	139.33 ± 12.41	132.83 ± 26.71	1.23 ± 0.20

注：1. 括号内为样本数。

2. 高脂血症的分类：Ⅱa 型是混合型，各种脂蛋白可配伍者为Ⅱb 型；同时患有乳糜微粒血症的划为Ⅴ型，其余称之Ⅳ型。

3. 与对照者比较，* $P<0.05$；** $P<0.01$；*** $P<0.001$。

第二节 消化系统疾病

一、胃、十二指肠疾病

表 15-2-1 不同胃炎患者胃液元素含量（M ± SE，μg/g）[25]

分组	n	Cu	Zn	Fe	Ca	Mg	Zn/Cu
对照组	6	0.083 ± 0.042	0.348 ± 0.167	0.683 ± 0.324	25.88 ± 9.84	10.292 ± 2.347	4.316 ± 1.519
浅表组	23	0.136 ± 0.196	0.557 ± 0.331	0.728 ± 0.255	27.133 ± 7.616	9.62 ± 2.364	6.342 ± 3.453
轻萎组	52	0.144 ± 0.536	0.536 ± 0.275	0.729 ± 0.22	27.288 ± 10.498	11.409 ± 5.302	4.240 ± 2.649
中重萎组	26	0.268 ± 0.304*	0.753 ± 0.386*	0.742 ± 0.323	31.165 ± 9.773	10.779 ± 3.225	4.105 ± 1.829
癌变组	10	0.249 ± 0.117*	0.55 ± 0.162*	0.978 ± 0.72	34.125 ± 10.686	11.625 ± 1.842	2.761 ± 1.532
肠化组	48	0.151 ± 0.125	0.613 ± 0.28*	0.703 ± 0.304	31.172 ± 11.062	11.198 ± 3.574	4.936 ± 2.442
返流组	18	0.177 ± 0.084	0.624 ± 0.272*	0.686 ± 0.224	32.255 ± 10.235	13.072 ± 6.688	3.854 ± 1.392

注：与正常人比较，* $P<0.05$。

表 15-2-2 健康人和胃炎病人发锗含量比较（M ± SE，μg/g）[26]

组别	性别	n	Ge（μg/g）	P
健康人	男	78	0.272 8 ± 0.148 5	
胃炎患者		18	0.235 6 ± 0.096 7	>0.2
健康人	女	77	0.320 1 ± 0.207 5	
胃炎患者		19	0.123 7 ± 0.048 2	<0.001
健康人	合计	155	0.296 3 ± 0.181 2	
胃炎患者		37	0.178 1 ± 0.093 7	<0.001

表 15-2-3 急性感染性胃肠病患者血清金属元素含量（M ± SD，μg/mL）[27]

元素	正常组（n = 120）	急性胃肠病组（n = 29）
Ca	115.88 ± 12.84	105.26 ± 14.21**
Mg	21.95 ± 1.40	19.23 ± 2.76**
Cu	1.39 ± 0.17	0.94 ± 0.35**
Zn	1.31 ± 0.15	0.81 ± 0.15**
Fe	1.30 ± 0.12	0.89 ± 0.17**
Cr	0.019 ± 0.006	0.012 ± 0.010**
Ni	0.034 ± 0.013	0.035 ± 0.019
Sr	0.038 ± 0.013	0.031 ± 0.021*
Mn	0.018 ± 0.008	0.015 ± 0.013
Pb	0.101 ± 0.018	0.094 ± 0.019

注：与正常人组比较，* $P<0.05$；** $P<0.001$。

表 15-2-4 胃及十二指肠疾病患者血清元素含量（M ± SD，μg/mL）[27]

元素	正常组（n = 120）	胃癌（n = 10）	胃溃疡（n = 24）	十二指肠溃疡（n = 29）	萎缩性胃炎（n = 30）	浅表性胃炎（n = 30）
Ca	115.88 ± 12.84	143.13 ± 41.94***	103.12 ± 15.47***	102.97 ± 21.46***	102.94 ± 18.32***	107.32 ± 14.90**
Mg	21.95 ± 1.40	23.19 ± 4.51*	20.97 ± 2.75**	19.89 ± 2.42***	20.77 ± 3.17**	22.25 ± 3.09
Cu	1.39 ± 0.17	0.75 ± 0.25***	0.76 ± 0.15***	0.79 ± 0.25***	0.84 ± 0.28***	0.87 ± 0.30**
Zn	1.31 ± 0.15	1.47 ± 0.96	0.71 ± 0.16***	0.71 ± 0.12***	0.74 ± 0.12***	0.92 ± 0.50**
Fe	1.30 ± 0.12	0.81 ± 0.37***	0.77 ± 0.25***	0.79 ± 0.19***	0.77 ± 0.18***	0.94 ± 0.45**
Cr	0.019 ± 0.006	0.015 ± 0.012	0.018 ± 0.009	0.009 ± 0.007***	0.013 ± 0.010	0.015 ± 0.008**
Ni	0.034 ± 0.013	0.074 ± 0.031***	0.056 ± 0.035***	0.040 ± 0.025	0.049 ± 0.034***	0.040 ± 0.025
Sr	0.038 ± 0.013	0.055 ± 0.041**	0.035 ± 0.017	0.029 ± 0.012***	0.033 ± 0.017	0.036 ± 0.21
Mn	0.018 ± 0.008	0.009 ± 0.011***	0.011 ± 0.009***	0.014 ± 0.010*	0.013 ± 0.011**	0.015 ± 0.012
Pb	0.101 ± 0.018	0.101 ± 0.018	0.096 ± 0.020	0.092 ± 0.010*	0.104 ± 0.021	0.015 ± 0.012

注：和正常组比较，* $P<0.05$；** $P<0.01$；*** $P<0.001$。

表 15-2-5　德国节段性回肠炎患者全血/血清硒水平（M±SD，μmol/L）[28]

	n	血清 Se	全血 Se
节段性回肠炎患者	27	0.74±0.19*	0.81±0.23*
健康者	100	1.03/0.20	1.28±0.22

表 15-2-6　各组胃液 Zn，Cu，Fe 含量（μg/kg）[29]

组别	Zn（$X \pm S$）	Cu（$X \pm S$）	Fe（$X \pm S$）
正常组	1.81±1.22	0.35±0.24	0.90±0.50
浅表性胃炎	1.40±0.94	0.56±0.54	0.50±0.26
萎缩性胃炎	6.20±6.11	0.43±0.32	0.71±0.54
胃溃疡	0.78±0.76	0.23±0.10	0.31±0.30
胃癌	2.55±1.61	0.39±0.17	0.77±0.36

二、胰腺、胆囊疾病

表 15-2-7　慢性胰腺炎病人的血清硒水平（M±SE）[30]

分组	n	血清 Se（μg/L）	P*
病人：	37		
长期饮酒	14	93±6.33	<0.005
不饮酒	23	95±5.14	<0.001
对照	41	117±2.81	

* 和对照组相比。

表 15-2-8　德国胰纤维性囊肿患者全血/血清硒水平（M±SD，μmol/L）[28]

	n	血清 Se	全血 Se
胰纤维性囊肿患者	27	0.75±0.20	0.93±0.21*
健康者	100	1.03±0.20	1.28±0.22

* 和健康者比较，$P<0.05$。

表 15-2-9　结石性胆囊炎病人血清与头发中元素含量（M±SD，μg/g）[31]

样本	元素	病人($n=18$)	健康人($n=17$)	P	样本	元素	病人($n=18$)	健康人($n=17$)	P
血清	Cu	1.296±0.237	0.998±0.250	<0.001	头发	Cu	11.028±2.465	9.827±2.662	>0.05
	Fe	2.379±1.058	2.691±1.100	<0.01		Fe	241.450±223.854	52.451±64.655	<0.05
	Zn	1.125±0.404	1.080±0.397	>0.05		Zn	187.284±57.537	182.749±45.488	>0.05
	Mg	28.136±5.462	25.229±3.928	>0.05		Mg	188.552±143.484	291.095±267.628	>0.05
	Ca	67.483±19.178	62.506±34.779	>0.05		Ca	1.205±1.523	13.314±0.894	>0.05

注：表中除头发钙单位为 mg/g 以外，余均为 μg/g。

表 14-2-10　胆石症患者头发和结石中元素含量（M±SD，μg/g）[32]

元素	结石		头发		
	胆色素质（$n=14$）	胆固醇类（$n=13$）	对照组（$n=33$）	胆色素组（$n=12$）	胆固醇组（$n=13$）
K	78.17* ±80.78	13.18±13.92	16.66±12.47	14.35±8.90	17.91±14.86
Ca	39 562.04* ±34 675.55	1 372.49±1 341.53	422.47±162.59	797.79* ±391.81	764.51* ±405.91
Cr	19.70* ±19.94	5.29±3.82	1.27±0.65	1.04±0.73	1.32±0.78
Mn	147.45* ±106.83	13.23±16.39	2.34±2.10	2.69±1.25	2.36±1.13

续表

元素	结石		头发		
	胆色素质（$n=14$）	胆固醇类（$n=13$）	对照组（$n=33$）	胆色素组（$n=12$）	胆固醇组（$n=13$）
Fe	174.74* ±140.54	24.27±16.31	21.51±1.13	19.18±17.31	23.70±12.94
Co	31±56* ±28.06	7.09±5.73	2.82±1.30	3.22±2.02	3.01±1.94
Ni	7.78* ±8.19	2.83±3.27	0.70±0.45	0.98±0.56	1.10±0.83
Cu	281.93* ±334.02	22.38±18.40	18.24±9.67	20.34±10.37	16.68±9.64
Zn	41.54±87.61	10.61±8.30	196.72±46.24	208.58±35.49	212.74±54.81
Pb	29.03* ±18.04	17.08±8.85	3.678±2.79	4.19±3.49	3.70±1.94
Se	9.71* ±6.25	17.08±8.85	0.711±0.33	0.65±0.33	0.85±1.07
Sr	17.58* ±19.35	3.48±2.97	2.13±2.64	2.33±1.67	2.51±2.32

* $P<0.05$（胆色素类结石和胆固醇类比较，或两组病人头发和对照组比较）。

表 15-2-11　日本人胆结石中的金属元素含量（M±SD，μg/g）[33]

元素	Ca-Bi 胆石*（$n=7$）	黑胆石**（$n=7$）	混合胆石***（$n=6$）	元素	Ca-Bi 胆石*（$n=7$）	黑胆石**（$n=7$）	混合胆石***（$n=6$）
Pb	0.047±0.020	0.338±0.124	0.127±0.082	Zn	1.77±0.23	3.30±1.17	1.53±0.76
Cd	0.000 14±0.000 05	0.209±0.007 3	0.000 77±0.000 26	Mg	24.98±3.56	95.01±22.72	27.89±22.35
Cu	25.02±15.52	44.25±18.14	3.01±1.85	Mn	184.0±146.9	133.5±84.6	83.1±72.3
Fe	4.15±1.28	16.75±5.67	3.37±1.60	Ca	721.4±60.9	1363.7±502.5	878.6±784.1
Ni	0.027±0.011	0.272±0.261	0.120±0.065				

注：* Ca-Bi 胆石是色素胆石但不同于黑胆石。
　　** 黑胆石是两种色素胆石的一种。
　　*** 混合胆石是两种胆固醇胆石的一种，但不同于纯胆固醇胆石。

三、肝脏疾病

表 15-2-12　慢性酒精中毒患者尿中元素含量（M±SD）[34]

分组	n	尿 Zn（μg/24h）	尿 Cu（μg/24h）	尿 Mg（mg/24h）
未见肝损害	20	1 112±326*	160±22*	123±25
肝病、未硬化	20	1 176±208*	244±39	152±29
肝硬化	20	1 900±645*	169±25	107±24
对照	66	570±320	60±30	105±35

注：1. 三组病人每日摄入乙醇量超过 80g，持续 5 年以上。
　　2. 和对照组比较，* $P<0.05$。

表 15-2-13　慢性酒精中毒病人的血清元素浓度（M±SD）[34]

分组	n	Zn（μg/dL）	Cu（μg/dL）	Mg（μg/dL）	Fe（μg/dL）
未见肝损害	20	32.4±2.8*	88.9±5.5	3.5±1.5	191.0±20.3*
未硬化肝病	20	30.6±3.2*	99.6±5.4	3.5±1.2	168.5±16.6*
肝硬化	20	23.6±2.1*	75.5±4.0	2.3±1.3	151.7±21.0*
对照	66	120.0±2.5	100.0±5.0	2.7±1.2	100.0±15.0

注：1. 三组病人每日摄入乙醇量超过 80g，持续 5 年以上。
2. 和对照组比较，* $P<0.05$。

表 15-2-14　法国酒精中毒病人的血清硒水平（M±SD）[35]

分组	n	男/女	血清 Se（ng/mL）
对照	50	15±35	80±30
酒清中毒	69	52±17	56.6±16*

* $P<0.01$。

表 15-2-15　酒精中毒病人血浆中白蛋白和硒含量的关系（M±SD）[36]

分组	n	Se（μmol/L）	白蛋白（g/L）
酒精中毒	14	0.99±0.25	41±3
对照儿童	28	1.00±0.14	42±8

注：与对照儿童比较，* $P<0.01$。

表 15-2-16　瑞典肝硬化及酒精性肝病患者的硒水平（M±SD）[37]

指标	样品	对照组（n=16）	肝硬化组（n=21）	酒精性肝病（n=15）
硒：	血浆（μmol/L）	1.01±0.14	0.74±0.14**	0.99±0.25
	全血（μmol/L）	1.19±0.23	0.87±0.16**	—

表 15-2-17　丹麦酒精肝硬化患者肝脏中的元素含量（mmol/kg，干组织）[38]

元素	正常肝脏（n=32）		硬化肝脏（n=14）	
	肝细胞	结缔组织	肝细胞	结缔组织
K	122.6 (76.8～190.2)	46.7 (21.3～76.8)	117.6 (72.9～146.6)	22.5*** (2.5～40.3)
Fe	18.6 (5.1～35.9)	15.1 (6.3～26.7)	18.3 (3.2～70.0)	19.2 (3.0～77.7)
Cu	0.41 (0.13～1.45)	0.31 (0.11～0.92)	0.83** (0.15～2.55)	0.60** (0.13～2.34)
Zn	3.87 (1.15～11.32)	3.20 (0.96～6.30)	2.40* (1.18～4.64)	2.19* (0.41～5.12)
Br	0.12 (0.05～0.26)	0.18 (0.06～0.31)	0.18* (0.06～0.43)	0.29* (0.04～0.59)

注：1. 数值表示为平均数或范围。
2. 和正常肝脏对应数值比较，* $P<0.05$；** $P<0.01$；*** $P<0.0001$。

表 15-2-18　肝炎、肝硬变病人发中铜、铁含量[39]

元素	地区	观测对象	分析结果（mg%）	说明
Cu	英国	原发性黄疸性肝硬变女性患者 11 人	1.2～2.6	发铜不反映肝铜，不适合用作铜分析的活检样品
		正常	0.7～2.3	
	德国	传染性肝炎女性患者 6 人	4.6	患传染性肝炎的病人发铜浓度增高
		对照者	1.4	
Fe	德国	传染性肝炎女性患者 6 人	5.4	传染性肝炎病人发铁稍高
		对照者	4.0	

表 15-2-19　128 例甲、乙肝两组的病程及化验指标（SGPT）、Se 值比较表（SGPT = u；Se = μg/g）[40]

病程	甲肝组			乙肝值			
	SGPT	例数	Se 值含量	SGPT	例数	Se 值含量	例数
急性早期	250u ↑	56	0.128～0.399	250u ↑	72	0.500～0.599	36
						0.500～0.699	18
						0.800～0.899	11
						1.220	1
急性后期						0.528～0.799	6
				250u ↑	72	0.240～0.299	55
						0.300～0.399	11
						0.249～0.324	6
稳定期	25u ↑ ～250u ↓	53	0.400～0.49	25u ↑ ～250u ↓	15	0.400～0.424	14
恢复期	25u ↓	46	0.599～0.629	25u ↓	57	0.429～0.499	52
						0.424～0.489	5

表 15-2-20　婴肝征组与对照组血清铁、铜、锌比较（$\overline{X} \pm S$）[41]

	Fe（μg/mL）	Cu（μg/mL）	Zn（μg/mL）
婴肝征组（$n=36$）	2.53±0.92	1.16±0.36	0.96±0.37
对照组（$n=30$）	1.49±0.69	0.99±0.25	0.87±0.18
P 值	<0.001	<0.05	>0.05

表 15-2-21　肝硬化病人血清元素水平（M±SD，μg/L）[42]

	n	Ca	Zn	Se
肝硬化	27	1085.9±188.7*	808.8±55.6*	50.8±9.0*
对照组	30	855.6±108.0	921.3±71.5	87.2±8.9

注：与对照组比较，* $P<0.01$。

表 15-2-22　北京地区肝硬化病人发中矿物元素含量（M±SD）[43]

	人数	Zn	Cu	Fe	Mn	Mg	Sr
正常人	103	155.93±33.23	7.64±1.32	11.60±3.89	0.61±0.48	30.75±13.49	2.51±1.72
肝硬化组	17	98.57±35.38**	6.46±1.79*	8.12±4.47*	0.55±0.28	49.20±26.57**	2.73±2.02

注：和正常人比较，* $P<0.002$，** $P<0.001$。

表 15-2-23　病毒性肝炎病人全血微量元素含量（M±SD，μmol/L）[44]

元素	急性肝炎（n=50）	慢性肝炎（n=40）	病毒携带者（n=35）	健康人
Cu	18.15±6.44**	15.36±3.04	14.51±2.11	15.27±3.31
Zn	97.31±22.83**	95.76±19.92**	91.31±15.34**	105.88±18.05
Fe	8 369.34±1 516.19	8 792.02±1 415.61	8 012.93±1 995.53**	8 798.29±1 155.55
V	4.75±2.36	3.14±1.37	1.77±0.67**	5.30±2.36
Se	1.42±0.25	1.46±0.34	1.27±0.30*	1.39±0.25
Mn	0.93±0.036**	0.69±0.38**	0.49±0.35**	1.13±0.66
Cr	1.42±0.56**	0.07±0.29**	1.46±0.54**	1.02±0.54
Co	2.21±1.09*	2.32±0.98	1.66±0.69**	2.55±1.19
Mo	0.14±0.06**	0.22±0.12**	0.23±0.13	0.29±0.11
Ni	7.15±2.84**	5.95±2.71**	3.22±3.07**	6.13±3.41
Ti	0.52±0.17	0.44±0.08**	4.59±0.08**	0.50±0.21
Ca	0.14±0.04	0.14±0.03	0.17±0.01	0.20±0.10

注：与健康人组比较，* $P<0.05$；** $P<0.01$。

表 15-2-24　16 例丙型肝炎病人血清微量元素含量（M±SE，μg/g）[45]

元素	丙型肝炎组	对照组	元素	丙型肝炎组	对照组
Cu	0.792 4±0.197 8	0.783 6±0.173 5	Mo	0.019 5±0.010 3*	0.029 3±0.023 5
Fe	2.08 5±0.575 9*	1.399 8±0.689 9	Cr	0.055 5+0.036 3	0.076 6±0.044 6
Zn	0.515 2±0.074 2	0.496 7±0.076 3	Ca	79.110 6±11.416 4	82.696±9.164 8
Mn	0.008 14±0.004 36*	0.022 95±0.025 9	Mg	29.182 5±6.332 9	29.661±5.310 3

注：和对照组比较，* $P<0.05$。

表 15-2-25　肝脏病人血清微量元素含量（M±SD，μmol/L）[46]

分组	n	Cu	Se	Zn
健康对照	30	18.0±3.5	1.53±0.25	14.8±2.0
原发性胆性肝硬化	19	23.1±4.1	1.25±0.29	12.6±1.8
酒精性肝硬化	20	18.8±5.0	0.70±0.20	9.5±3.8
慢性活动型肝炎	20	17.9±6.4	1.22±0.43	13.6±4.1

表 15-2-26　肝病患者红细胞内铁、铜含量（M±SD）[47]

分组	红细胞 Fe（μg/mL）	红细胞（μg/dL）	分组	红细胞 Fe（μg/mL）	红细胞（μg/dL）
正常人	1 148.8±50.6（40）	102.7±14.8（40）	慢性肝炎	1 034.6±67.4（3）	136.7±17.7（3）*
急性病毒性肝炎	1 157.3±52.4（8）	124.9±18.7（8）*	门脉性肝硬化	987.8±81.3（6）*	125.4±18.8（6）*
阻塞性黄疸	1 023.2±54.3（8）	143.7±20.6（8）**			

注：1. 括号内数字为受试人数。

2. 和正常人比较，* $P<0.05$；** $P<0.005$。

第三节 泌尿系统疾病

表 15-3-1 肾炎病人尸检肾组织微量元素含量（M±SE）[48]

	健康组（$n=10$）	肾炎组（$n=7$）		健康组（$n=10$）	肾炎组（$n=7$）
Cd（ng/g）	33 187.0±11 201.7	962.9±1 349.7**	Sn（ng/g）	64.2±65.2	1 300.0±2146.1**
Co（ng/g）	259.0±49.1	314.7±262.9	Sr（ng/g）	8 067.0±18 006.9	1 771.4±374.8**
Cr（ng/g）	534.0±267.3	838.6±963.7	Ti（ng/g）	495.0±310.3	1 427.1±430.1**
Cu（ng/g）	15 984.0±1 566.2	13 942.9±5 113.6	Zn（ng/g）	560 590.0±236 844.8	25 361.4±17 100.3**
Mn（ng/g）	329.4±91.7	69.9±28.8**	K（ng/g）	303.0±65.8	108.6±40.7**
Mo（ng/g）	652.0±184.7	238.1±111.1**	Na（ng/g）	615.0±110.8	210.0±67.1**
Ni（ng/g）	1 748.0±836.7	2 668.6±3 150.2	Al（ng/g）	16.0±8.4	32.3±8.3**
Pb（ng/g）	6 120.0±4 127.8	9 322.9±9 529.1	Fe（ng/g）	369.0±190.1	728.6±574.0
Sb（ng/g）	134.6±147.9	320.0±217.8	Mg（ng/g）	597.0±142.1	79.3±14.9**
			Ca（ng/g）	1 769.0±430.0	911.4±1 358.7*

注：和对照组比较：* $P<0.01$；** $P<0.05$。

表 15-3-2 肾炎病人及肾病综合征病人血清 Cu，Fe，Zn 含量（μg/mL）和尿 Cu/Cr，Fe/Cr，Zn/Cr 指数（μg/g）（$\overline{X}\pm S$）[49]

	n	Cu	Fe	Zn	Cu/Cr	Fe/Cr	Zn/Cr
肾病组	30	0.967±0.220	1.274±0.280	0.885±0.157	23.2±37.1	30.4±36.6	224.7±153.1
急性肾小球肾炎组	28	0.889±0.216	1.004±0.351**	0.671±0.125**	80.9±67.7**	222.09±5 401.1*	805.3±419.1**
肾病综合征组	17	0.811±0.127**	0.998±0.311**	0.590±0.091**	482.2±369.7**	281.6±247.1**	1 194.1±709.4**

注：n 示例数，与对照组比较：* $P<0.05$，** $P<0.01$。

表 15-3-3 肾小球疾病患儿血清及尿中锌、铜含量的变化（M±SD）[50]

年龄	分组	血清（μg/dL）			尿（μg/24h）		
		n	Zn	Cu	n	Zn	Cu
0～3 岁	健康组	26	89.38±17.00	108.00±14.73	12	132.83±53.68	12.44±9.76
	肾病组	5	71.68±9.43**	109.00±32.50	5	473.60±284.86**	53.14±20.65**
4～7 岁	健康组	64	98.98±19.49	106.86±15.99	26	198.69±97.15	12.25±8.92
	肾炎组	10	93.79±16.13	108.17±42.43	8	430.50±158.25**	81.23±64.56**
	肾病组	5	84.54±20.89*	64.82±20.81**	5	496.60±14.37**	193.60±57.34**
8～13 岁	健康组	54	104.76±16.15	105.2±19.48	23	252.78±110.86	29.21±17.27
	肾炎组	23	88.37±19.06**	111.50±26.57	24	422.65±195.96**	45.32±31.18*
	肾病组	8	69.49±17.58**	78.09±16.19**	7	882.29±579.14**	168.79±115.78**

注：与健康组比较，* $P<0.05$；** $P<0.001$。

表 15-3-4　31 例肾小球病患者的尿锌、铜、铁含量与尿蛋白量关系（M ± SD）[51]

	健康组（$n=29$）	肾炎组（$n=7$）	尿毒症组（$n=12$）	肾病综合征（$n=12$）
尿蛋白量（g/24h）		0.699 ± 0.739	1.978 ± 1.349	6.966 ± 4.521
尿锌（μg/24h）	458.04 ± 214.73	717.83 ± 512.50	419.64 ± 436.84	955.22 ± 659.76*
尿铜（μg/24h）	49.41 ± 21.14	71.4 ± 28.73	69.13 ± 25.95*	170.00 ± 101.21**
尿铁（μg/24h）	160.88 ± 70.5	420.66 ± 460.05	272.98 ± 299.88	550.04 ± 487.04*

注：与健康组比较，* $P<0.05$，** $P<0.01$。

表 15-3-5　31 例肾小球病患者的血浆锌、铜、铁含量（M ± SD，μg/dL）[51]

元素	健康组（$n=29$）	肾炎组（$n=7$）	肾病综合征（$n=12$）	尿毒症组（$n=12$）
Zn	102.79 ± 15.95	99.23 ± 15.11	86.44 ± 18.7*	96.57 ± 16.76
Cu	97.79 ± 21.28	91.73 ± 37.82	92.09 ± 39.37	106.53 ± 16.68
Fe	137.28 ± 53.35	118.56 ± 56.76	120.79 ± 42.75	103.11 ± 52.49*

注：与健康组比较，* $P<0.05$。

表 15-3-6　各组肾病患者血清 Zn，Cu，Fe 含量（$\overline{X}$ ± SD，μmol/d）[52]

	n	Zn	Cu	Fe	Cu/Zn
IgA 肾病	21	4.1 ± 1.1*	3.8 ± 1.0	5.5 ± 1.2	0.9 ± 0.2*
非 IgA 肾病	18	4.2 ± 1.3*	3.7 ± 1.1	5.8 ± 1.0	0.89 ± 0.1*
膜增殖性肾小球肾炎	6	4.0 ± 0.8*	3.6 ± 1.5	5.4 ± 0.8	0.91 ± 0.1*
膜性肾病	10	3.9 ± 1.6*	3.7 ± 1.3	5.8 ± 1.6	0.94 ± 0.2*
局灶节段性硬化性肾小球肾炎	7	4.5 ± 4.9	3.7 ± 1.1	5.7 ± 1.4	0.86 ± 0.2
微小病变性肾炎	3	4.3 ± 2.0	3.6 ± 1.4	5.6 ± 1.5	0.90 ± 0.2
对照	18	5.3 ± 1.0	3.8 ± 0.8	5.7 ± 1.5	0.70 ± 0.20

注：* $P<0.05$。

表 15-3-7　各组肾病患者尿 Zn，Cu，Fe 含量（$\overline{X}$ ± SD，μmol/d）[52]

	n	Zn	Cu	Fe
IgA 肾病	21	907.9 ± 432.1*	221.3 ± 212.1*	498.5 ± 202.8
非 IgA 肾病	18	949.1 ± 596.2*	232.8 ± 249.9*	458.5 ± 212.1
增殖性肾小球肾炎	6	1 019.8 ± 587.0*	241.7 ± 200.1*	487.7 ± 187.1
膜性肾病	10	973.6 ± 602.3*	255.8 ± 196.0*	369.2 ± 177.9
灶性硬化性肾小球肾炎	7	878.5 ± 332.6*	197.5 ± 176.6*	374.6 ± 201.3
微小病变性肾炎	3	1 074.2 ± 764.0*	208.8 ± 167.5*	336.4 ± 198.8
对照	18	468.2 ± 216.9	39.5 ± 16.2	433.1 ± 259.1

注：* $P<0.05$

表 15-3-8　肾衰病人的血浆元素水平（M±SD）[53]

分组	n	As (ng/mL)	Br (μg/mL)	Cr (ng/mL)	Se (ng/mL)
对照	20	1.16±0.43	5.53±1.23	2.74±1.14	91.0±14.7
病人	20	3.76±3.22*	5.12±2.32	2.47±2.51	92.4±41.2

注：和对照组比较，* $P<0.001$。

表 15-3-9　慢性肾功能衰竭病人血液成分中的金属含量（M±SE）[54]

元素	分组	全血	血清	血浆	红细胞
Al	肾衰	7.6±1.0*（50）	7.3±1.0*（46）	6.3±0.9（42）	10.7±1.1*（50）
(μg/dL)	对照	0.4±0.03（38）	0.3±0.02（25）	0.4±0.03（43）	0.3±0.05（16）
Fe	肾衰	23.5±0.8**（50）	0.13±0.02（40）	0.06±0.01（14）	88.4±1.6（50）
(mg/dL)	对照	47.0±1.4（52）	0.12±0.02（15）	0.09±0.01（15）	91.3±1.3（52）
Cu	肾衰	90.5±4.3*（50）	90.4±3.6（50）	93.0±4.0（50）	54.0±1.7（50）
(μg/dL)	对照	72.4±1.9（52）	99.9±3.1（51）	76.0±3.3（52）	53.3±1.7（52）
Zn	肾衰	380±11*（50）	50±4.0*（50）	72±4.0（50）	1 720±40*（50）
(μg/dL)	对照	840±20（52）	81±3.3（50）	40±3.1（46）	1 270±31（52）
Pb	肾衰	6.9±0.3*（50）	UD	UD	34.9±1.5*（50）
(μg/dL)	对照	11.5±0.7（52）	UD	UD	25.0±1.2（52）

注：1. 括号内数字为测定人数。UD 石墨炉原子吸收分光光度法测不出。

2. 和对照组相比，* $P<0.005$；** $P<0.01$。

表 15-3-10　慢性肾衰病人血液透析前后血中微量元素的浓度变化（M±SE）[55]

元素	对照		病人		
	n	数值	n	透析前	透析后
Al（μg/L）	41	6±4	11	58±9*	139±19
Cu（μg/L）	14	846±35	11	941±71	1 040±66
Zn（μg/L）	15	4 504±202	11	4 750±195	5 073±270
Fe（mg/L）	8	332±14	11	226±13*	247±16
Pb（μg/L）	69	189±4	11	135±18*	157±16

注：和对照值比较，* $P<0.05$。

表 15-3-11　进行血液透析和肾移植的患者血清微量元素及谷胱甘肽过氧化物酶活性（M±SD）[56]

参数	对照组（$n=35$）	透析组（$n=30$）	肾移植组（$n=30$）
Se（ng/mL）	90.01±9.94	105.73±4.41*	122.17±12.62*
Cd（ng/mL）	8.04±1.72	33.35±4.41*	18.94±2.39*
Al（ng/mL）	49.07±7.23	133.56±36.62*	86.59±17.76*
Mg（ng/mL）	20.90±1.12	22.20±4.04	21.49±3.21
GSH-Px（U/L）	10.43±2.85	3.95±1.06*	3.40±1.03*

注：与对照组相比，* $P<0.01$。

表 15-3-12　慢性肾衰病人体内的铝含量（M ± SD）[57]

	肾衰病人				对照
	保守治疗	长期透析			
		间断	连续	连续	
状况	存活	存活	存活	死亡	健康
透析时间（月）	0	60 ± 46	58 ± 33	—	0
人数	15	27	8	14	10
血清 Al（mg/L）	29 ± 23	144 ± 322	92 ± 59	—	2.0 ± 0.4
血 Al（mg/L）	45 ± 25	123 ± 234	97 ± 52	—	12.1 ± 1.5
骨 Al（mg/g）	2.7 ± 2.0	35 ± 29	23 ± 15	20.4 ± 14.6	<1.0
肝 Al（mg/g）	—	—	—	14.4 ± 14.2	<1.0

表 15-3-13　尿毒症肾透析病人发中元素含量[58]

元素		正常人（$n = 50$）	透析病人（$n = 54$）	元素		正常人（$n = 50$）	透析病人（$n = 54$）
Al（μg/g）	平均	9.4	9.7	Ca（μg/g）	平均	1149	988
	中位数	7.5	6.6		中位数	881	592
	范围	2.4～27.9	1.6～28.7		范围	141～4 464	104～5 040
P（μg/g）	平均	228	385	S（%）	平均	4.6	5.1
	中位数	199	289		中位数	4.5	5.1
	范围	101～486	63～2 155		范围	3.9～5.5	3.7～6.6

表 15-3-14　尿毒症透析患者血清铝、钙、磷变化[59]

	Al^{3+}（μmol/L）	Ca^{2+}（mmol/L）	P^{3-}（mmol/L）		Al^{3+}（μmol/L）	Ca^{2+}（mmol/L）	P^{3-}（mmol/L）
血液透析组 $n = 60$	5.55 ± 1.1	1.98 ± 0.19	2.61 ± 0.56	对照组 $n = 10$	1.39 ± 0.18	2.4 ± 0.16	1.32 ± 0.15
腹膜透析组 $n = 30$	4.07 ± 1.7	2.09 ± 0.4	2.34 ± 0.22	P 值	<0.01	<0.05	<0.01

表 15-3-15　肾病综合征患者与肾炎综合征患者血清及尿液中 Zn，Cu，Fe 含量比较[52]

	血　清			尿　液		
	肾病综合征	肾炎综合征		肾病综合征	肾炎综合征	
(mol/d)	$n = 43$	$n = 22$	P	$n = 43$	$n = 22$	P
Zn	3.48 ± 0.82	5.37 ± 1.12	<0.05	1454.9 ± 582.1	732.8 ± 432.7	<0.05
Cu	3.53 ± 0.52	3.98 ± 0.87	>0.05	466.9 ± 264.4	104.3 ± 87.9	<0.05
Fe	5.12 ± 1.66	5.73 ± 1.53	>0.05	450.6 ± 294.0	401.3 ± 277.8	>0.05
Cu/Zn	1.08 ± 0.21	0.76 ± 0.17	<0.05			

表 15-3-16　日本长期透析病人的血清硒和谷胱甘肽过氧化物酶水平（M ± SD）[60]

分组	硒含量（μg/L）	谷胱甘肽过氧化物酶活性（U/L）
长期透析病人	132.9 ± 31.7*（n = 60）	204.0 ± 43.0*（n = 20）
健康对照	157.0 ± 41.3（n = 120）	473.4 ± 81.4（n = 20）

注：和对照组比较，* $P<0.01$。

表 15-3-17　南斯拉夫肾病患者透析前后血浆硒含量及谷胱甘肽过氧化物酶活性的变化（M ± SD）[61]

分组		Se（μg/L）	GSh-Px 活性（μkat/L）
巴尔干地方性肾病患者	透析前	45.1 ± 12.9	1.95 ± 0.25
（n = 15）	透析后	56.4 ± 11.2	1.93 ± 0.36
非地方性慢性肾病患者	透析前	—	2.5 ± 0.23*
（n = 13）	透析后	—	2.20 + 0.45
健康对照（与肾病高发区相邻地区）		58.7 ± 6.75*	7.62 ± 1.11*
（n = 9）			
健康对照（贝尔格莱德地区）		67.1 ± 17.6*	6.54 ± 1.79**
（n = 10）			

注：1. 与巴尔干地方性肾病患者比较，* $P<0.05$；** $P<0.001$。
2. 贝尔格莱德地区系非肾病高发区。

表 15-3-18　肾功能衰竭病人的血清钴（ng/g 湿重）[62]

	慢性肾衰者[a]	血液透析者	肾移植者[b]	对照
n	20	7	10	9
中位数	0.75*	1.18**	0.98*	0.50
范围	0.4～3.54	0.71～3.16	0.59～1.76	0.30～0.90

注：a. 尚未进行血液透析。
b. 肾移植手术后 4～17 个月。
和对照组比较，* $P<0.05$；** $P<0.01$。

表 15-3-19　肾病患者的氟状况（M ± SD）[62]

样品	NP		NF		CRF		RDT	
	n	含氟量	n	含氟量	n	含氟量	n	含氟量
血清（μmol/L）	36	0.95 ± 0.30[a]	20	0.92 ± 0.30[a]	39	1.60 ± 0.7[b]	35	1.97 ± 0.70[c]
尿（μmol/d）	39	66.9 ± 30.9[a]	22	55.8 ± 22.6[a]	41	37.0 ± 20.8[b]	35	7.1 ± 6.5[c]
骨（μmol/g 灰分）	23	26.0 ± 8.2[a]	4	51.1 ± 27.3[b]	25	76.7 ± 32.8[c]	35	113.0 ± 49.5[d]

注：1. NP—正常人；NF—肾病患者但肾功能正常者；CRF—肾功能衰竭保守治疗者；RDT—肾衰，定期透析病人。
2. 同行中上角标不同字母的数值差别显著（$P<0.001$）。

表 15-3-20　澳大利亚透析病人与健康人血清砷浓度（M，ng/mL）[63]

组别	性别（n）	血清 As 浓度（均值及变动范围）	组别	性别（n）	血清 As 浓度（均值及变动范围）
健康人	男（13）	11.0（9.2～11.8）	血液透析病人	男（43）	9.1（6.9～9.8）
	女（12）	10.4（9.6～11.3）		女（41）	9.0（7.6～10.1）

第四节　生殖系统疾病

表 15-4-1　上海产妇血清中 Cu，Zn，Fe 含量（M ± SD，μg/dL）[64]

元素	A 羊膜早破产妇（n = 37）	B 正常待产妇（n = 45）	C 育龄未孕妇（n = 98）	显著性差异（A/B）	显著性差异（B/C）
Cu	257.51 ± 48.95	238.89 ± 28.79	114.65 ± 25.84	$P<0.05$	$P<0.0001$
Zn	67.54 ± 9.87	77.67 ± 14.43	100.31 ± 20.12	$P<0.01$	$P<0.01$
Fe	125.97 ± 33.52	124.37 ± 28.66	140.00 ± 34.15	$P<0.05$	$P<0.05$

表 15-4-2　正常妊娠与异常妊娠分娩胎儿脐血清中锌、铜、铁、钙、镁含量（M ± SE）[65]

元素	对照组（n = 6）	妊高症组（n = 6）	早破水组（n = 8）	过期妊娠组（n = 8）
Zn（μmol/L）	16.822 4 ± 5.184 0	19.682 8 ± 7.198 6	17.840 8 ± 3.480 6	17.286 2 ± 3.160 6
Cu（μmol/L）	8.904 7 ± 2.152 5	11.751 1 ± 5.772 0*	9.875 7 ± 2.827 5	7.770 7 ± 1.507 1
Fe（μmol/L）	36.382 7 ± 9.436 3	45.599 1 ± 6.241 7*	39.347 2 ± 14.943 9	44.248 8 ± 7.102 7*
Ca（mmol/L）	2.356 8 ± 0.473 2	2.467 76 ± 0.522 9	2.410 2 ± 0.697 6	2.392 4 ± 0.437 0
Mg（mmol/L）	0.718 1 ± 0.247 5	1.235 3 ± 0.529 6***	1.062 7 ± 0.496 9**	0.910 0 ± 0.200
Cu/Zn	0.53	0.60	0.55	0.45

注：与对照比较，* $P<0.05$，** $P<0.01$，*** $P<0.001$。

表 15-4-3　重度妊高征及正常孕妇胎盘组织中 Cu，Zn 值比较（μmol/kg 湿重）[66]

	n	Cu（X ± SD）	n	Zn（X ± SD）
妊高征组	20	11.28 ± 2.23	20	141.83 ± 20.69
对照组	33	9.72 ± 1.85	33	158.28 ± 28.09
P		<0.01		<0.05

表 15-4-4　正常妊娠与异常妊娠分娩妇女血清中锌、铜、铁、钙、镁含量（M ± SE）[65]

元素	对照组（n = 31）	妊高症组（n = 11）	早破水组（n = 8）	过期妊娠组（n = 8）
Zn（μmol/L）	11.236 3 ± 3.801 0	10.694 4 ± 4.593 1	13.767 8 ± 2.925 4	13.442 7 ± 3.186 3
Cu（μmol/L）	41.142 5 ± 6.263 1	38.715 8 ± 10.461 8	30.827 0 ± 11.091 4*	39.109 2 ± 3.757 4
Fe（μmol/L）	32.183 6 ± 9.111	31.155 4 ± 12.167 3	30.416 8 ± 10.088 3	26.074 8 ± 7.011 5
Ca（mmol/L）	2.468 0 ± 0.479 1	2.135 7 ± 0.423 9*	2.126 7 ± 0.429 0	2.009 4 ± 0.432 3
Mg（mmol/L）	0.573 2 ± 0.143 5	1.231 0 ± 0.835 7***	1.039 1 ± 0.470 6***	0.769 2 ± 0.293 3**
Cu/Zn	3.67	3.67	2.24	2.91

注：与对照组比较，* $P<0.05$；** $P<0.01$；*** $P<0.001$。

表 15-4-5 奈及利亚妊娠中毒妇女血浆钙、镁、铜、锌、铁含量（M ± SD，mmol/L）[67]

	Ca	Mg	Cu	Zn	Fe
孕早期妇女	2.43 ± 0.41	0.88 ± 0.99	21.2 ± 4.81	9.8 ± 1.42	38.6 ± 11.22
孕中期妇女	2.50 ± 0.43	0.84 ± 0.08	21.3 ± 3.92	9.9 ± 1.38	24.3 ± 10.61
孕晚期妇女	2.97 ± 0.38	0.86 ± 0.10	22.6 ± 4.04	10.1 ± 1.44	25.8 ± 9.8
EPH 妊娠中毒妇女	3.12 ± 0.51	0.72 ± 0.13	21.1 ± 2.58	14.2 ± 3.71	27.35 ± 11.3

注：1.EPH 妊娠中毒者具有水肿、蛋白尿、高血压等症状。

2. 各组样本例数 $n = 8$。

表 15-4-6 正常妊娠与异常妊娠分娩妇女胎盘组织中锌、铜、铁、镁含量（M ± SD）[65]

元素	对照组（$n = 31$）	妊高症组（$n = 6$）	早破水组（$n = 8$）	过期妊娠组（$n = 6$）
Zn（μmol/kg）	132.693 7 ± 47.348 2	118.046 1 ± 21.073 3	146.856 4 ± 28.349 1	159.094 4 ± 37.702 5
Cu（μmol/kg）	22.490 2 ± 12.722 2	15.816 4 ± 6.245 6	27.148 3 ± 9.470 9	25.377 7 ± 11.850 3
Fe（μmol/kg）	1 034.933 5 ± 381.886 7	2 253.379 7 ± 256.093 7	1 221.149 9 ± 606.887 1	1 004.270 4 ± 373.799 4
Ca（mmol/kg）	21.151 2 ± 17.566 4	28.151 9 ± 8.271 2	21.862 5 ± 4.642 7	21.987 3 ± 8.448 9
Mg（mmol/kg）	78.389 7 ± 34.089 8	90.421 6 ± 33.849 9	88.742 2 ± 31.473 4	83.909 2 ± 26.563 0
Cu/Zn	0.17	0.13	0.18	0.16

注：各组和对照组比较，$P > 0.05$。

表 15-4-7 胎儿宫内生长迟缓孕妇血清铜锌含量及 Cu/Zn[68]

组别	Cu（mmol/L）	Zn（mmol/L）	Cu/Zn	白蛋白（g/L）
IUGR 孕妇组	36.21 ± 8.43	11.89 ± 2.79	3.14 ± 1.17	36.19 ± 7.92
正常孕妇组	36.87 ± 6.85	12.28 ± 2.86	3.53 ± 1.31	39.40 ± 7.53
非孕期妇女组	15.13 ± 4.90	14.45 ± 2.79	1.12 ± 0.45	41.27 ± 7.48

表 15-4-8 保加利亚生育畸形儿的孕妇孕中期羊水锌含量（M ± SE，μmol/L）[69]

	n	羊水 Zn 含量
孕妇	34	4.35 ± 1.73*
对照	82	3.47 ± 1.54

注：和对照比较，* $P < 0.05$。

表 15-4-9　正常与畸形新生儿头发微量元素比较（M±SD，μg/mg）[70]

元素	正常儿（n）	畸形儿（n）	P	元素	正常儿（n）	畸形儿（n）	P
Sm	0.209±0.198（81）	0.682±0.114**（38）	<0.01	Co	0.277±0.179（93）	0.619±0.363（35）	>0.05
Mo	0.468±0.282（92）	0.437±0.277（30）	>0.05	Ce	0.246±0.114（13）	0.153±0.108（11）	<0.05
Au	0.113±0.388（62）	0.621±0.193（38）	<0.01	I	0.240±0.392（87）	0.150±0.324（36）	<0.01
La	0.178±0.210（87）	0.798±0.127（34）	<0.01	Br	0.939±0.384（87）	0.209±0.341（32）	<0.01
As	0.723±0.380（92）	0.289±0.326（33）	<0.01	Mg	0.247±0.892（93）	0.397±0.477（39）	<0.01
Sb	0.119±0.182（93）	0.243±0.354（39）	<0.01	Mn	0.165±0.246（79）	0.269±0.270（38）	<0.01
K	0.529±0.541（66）	0.114±0.761（36）	<0.01	Cu	0.638±0.156（91）	0.709±0.306（37）	>0.05
Se	0.803±0.192（93）	0.136±0.598（40）	<0.01	V	0.639±0.626（75）	0.169±0.317（27）	<0.01
Hg	0.110±0.101（93）	0.249±0.739（40）	>0.05	Na	0.609±0.450（92）	0.212±0.266（40）	<0.01
Cr	0.444±0.559（56）	0.132±0.206（38）	<0.01	Cl	0.288±0.304（92）	0.990±0.851（40）	<0.01
Sc	0.667±0.224（78）	0.359±0.145（39）	>0.05	Al	0.121±0.292（90）	0.480±0.877（36）	<0.01
Fe	0.67±0.144（93）	0.460±0.265（39）	<0.05	Ca	0.158±0.132（92）	0.177±0.489（38）	>0.05
Zn	0.204±0.403（93）	0.184±0.250（40）	<0.01	S(%)	0.413±0.990（92）	0.379±0.979（39）	>0.05

表 15-4-10　正常孕妇与畸形儿产妇血清锌含量（M±SD，μg/mL）[71]

分组	例数	含量	t	P
正常孕妇	237	0.92±0.05		
神经管缺损胎儿产妇	8	0.67±0.11	6.47	<0.001

表 15-4-11　胎儿神经管缺损（NID）孕妇血清中锰、硒含量（M±SD，μg/L）[72]

分组	n	Mn	Se
NTD 孕妇	50	18.07±2.79**	47.26±8.68
正常孕妇	50	26.63±4.71	49.97±9.78
健康未孕妇	50	29.35±10.55	66.50±11.0*

注：和正常孕妇比较，* P<0.05；** P<0.001。

表 15-4-12　土耳其神经管畸形儿及其母亲的发锌含量（M±SD，μg/g）[73]

	n	发 Zn 含量
孕妇		
正常对照	30	180.23±42.87
神经管畸形儿母亲	57	128.23±38.90**
未孕妇女	37	192.40±46.60
新生儿		
正常对照	15	193.4±39.2
神经管畸形儿	8	250.4±85.2*

注：与正常新生儿比较，* P<0.05；与正常及未孕妇女比较，** P<0.001

表 15-4-13　两组脐带血与母血锌含量（单位 μg/g）[74]

组别	例数	母血	脐血
		X̄±SD	X̄±SD
畸形儿	13	65.30±7.64	89.53±11.97
正常儿	7	70.05±6.3	106.8±13.93
P		>0.05	<0.05

表 15-4-14　无脑儿母亲的发锌含量（M ± SD）[75]

分组	发 Zn（μg/g）	n
正常婴儿母亲	182.09 ± 20	10
无脑儿母亲	159.8 ± 15.4*	10
未孕对照	210.5 ± 21.2	10

注：和未孕对照比，* $P<0.05$。

表 15-4-15　神经管缺损婴儿（NTD）的发锌含量（M ± SD）[75]

分组	n	发 Zn（μg/g）
NTD 婴儿	8	250.4 ± 30.1*
正常婴儿	16	193.4 ± 9 8
无脑儿	4	289.4 ± 44.1*

注：* $P<0.05$。

表 15-4-16　妇女乳房良性囊肿液体中的表皮生长因子和微量元素（M ± SE）[76]

P	顶泌腺上皮（$n=16$）	扁平上皮（$n=9$）		P	顶泌腺上皮（$n=16$）	扁平上皮（$n=9$）	
表皮生长因子/变性生长因子（ng/mL）	570 ± 91	164 ± 61	<0.001	Cu	7.17 ± 2.39	7.1 ± 5.6	NS
微量元素（μg/g）				Zn	6.1 ± 3.7	7.1 ± 0.9	NS
Cr	0.80 ± 0.17	1.55 ± 0.42	NS	Rb	20.0 ± 5.3	22.0 ± 5.6	NS
Fe	27.2 ± 6.9	18.6 ± 2.0	NS	Zn/Cu	1.34 ± 0.15	1.90 ± 0.51	NS

注：NS 无显著差异。

表 15-4-17　美国慢性阴道炎妇女患者发锌含量[39]

观测对象	分析结果（mg%）	说　明
分娩妇女：		患慢性阴道炎的妇女，其发锌浓度明显偏高，未观察到服用止吐药、抗生素、催眠药、维生素 B 或叶酸的妇女在发锌浓度上有何差异
有慢性阴道炎	31.7	
无慢性阴道炎	19.5	

表 15-4-18　男性不育患者精液和血液的硒含量（M ± SD）[77]

样品	正常人（$n=35$）	患者（$n=73$）
全精液（ng/mL）	80.1 ± 21.6	77.1 ± 25.2
精浆（ng/mL）	70.4 ± 18.6	69.5 ± 21.9
精子（ng/10^8）	12.4 ± 7.0	29.7 ± 23.4**
血液（ng/mL）	176.9 ± 28.1	186.6 ± 23.1

注：与正常人比较，** $P<0.01$。

表 15-4-19　男性不育症患者精浆中的锌、镁含量（M ± SD，μg/mL）[78]

分组	n	Zn	Mg
男性不育症	369	120.22 ± 48.38*	115.67 ± 34.27
正常生育男子	47	153.69 ± 46.61	107.72 ± 26.80

注：和正常组比较，* $P<0.01$。

表 15-4-20　男性不育症病人精液微量元素含量（M ± SD，μg/mL）[79]

元素	对照组（$n=30$）	不育症组			
		治疗前（$n=62$）	P_1	治疗后[a]（$n=24$）	P_2
Ca	271.28 ± 182.71	265.38 ± 120.59	>0.05	223.55 ± 104.21	<0.01
Mg	61.12 ± 71.08	86.94 ± 54.80	<0.01	84.94 ± 53.21	>0.05
Fe	4.99 ± 5.28	1.501 ± 1.305	<0.01	1.99 ± 2.18	<0.01
Zn	188.53 ± 119.25	166.51 ± 81.37	<0.01	180.69 ± 100.66	<0.01
P	799.19 ± 347.55	936.21 ± 534.69	<0.01	696.87 ± 250.94	<0.01
Mn	0.209 ± 0.321	0.065 ± 0.058	<0.01	0.047 ± 0.035	<0.01
Cu	0.551 ± 0.453	0.445 ± 0.429	<0.01	0.22 ± 0.12	<0.01

注：a 为不育症组治疗用葡萄糖酸锌，每次口服 50mg，每日 2 次，3～6 个月为一疗程。

P_1 为不育症组治疗前和对照组比较，P_2 为不育症组治疗后和治疗前比较。

表 15-4-21　100 例男性不育症患者头发中矿物元素含量（μg/g）[80]

项目	例数	Zn	Fe	Cu	Ca	Mg
精子质量差	51	114.55*	4 357**	10.03**	441.67*	86.03*
阳萎	31	131.22	—	—	—	—
功能性不射精	18	129.88	—	—	—	—
对照组	33	128.22	6.23	7.29	589.71	110.85

注：和对照组相比，* $P<0.05$，** $P<0.01$。

第五节　神经精神疾病

表 15-5-1　老年痴呆病人（Alzheime r's Type）血清微量元素含量（M ± SD）[81]

元素	病人（$n=6$）	对照（$n=10$）	元素	病人（$n=6$）	对照（$n=10$）
Al（μg/mL）	0.155 ± 0.025	0.168 ± 0.050	Ba（μg/mL）	0.057 9 ± 0.013 1**	0.078 1 ± 0.011 1
F（μg/mL）	0.30 ± 0.04	0.28 ± 0.03	Se（μg/mL）	0.090 5 ± 0.021 4	0.079 ± 0.015 6
Zn（μg/mL）	1.056 ± 0.156*	1.354 ± 0.268	Hg（μg/mL）	0.95 ± 0.21	1.65 ± 0.62
Sr（μg/mL）	8.55 ± 1.55	7.68 ± 1.27	Rb（μg/mL）	0.329 ± 0.068*	0.275 ± 0.037
Mn（μg/mL）	1.48 ± 0.37	1.47 ± 0.06			

注：与对照者比较：* $P<0.05$；** $P<0.01$。

表 15-5-2 意大利早老性痴呆和多发性血管梗塞性痴呆患者血浆中微量元素含量（M±SD）[82]

元素	对照 (n=10)	早老性痴呆患者 (n=21)	多发性血管梗塞性患者 (n=25)	元素	对照 (n=10)	早老性痴呆患者 (n=21)	多发性血管梗塞性患者 (n=25)
Al(ng/g)	21.0±5.3	24.0±9.9	27.7±11.9	Cs(ng/g)	0.86±0.13	0.62±0.17**	0.93±0.22
Se(ng/g)	58.0±14.4	66.0±11.1	69.7±14.0	Li(ng/g)	1.3±0.63	0.63±0.18**	1.04±0.59
Cu(μg/g)	1.2±0.1	1.2±0.16	1.1±0.19	Sr(ng/g)	42.8±15.1	27.9±9.5**	32.6±8.7*
Rb(ng/g)	200.0±34.8	16.60±29.7**	175.0±33.6	Mn(ng/g)	1.34±0.1	1.05±0.33*	0.8±0.27**
Zn(μg/g)	0.78±0.08	0.86±0.09	0.8±0.13	Fe(μg/g)	0.78±0.26	0.75±0.35	0.7±0.38
Co(ng/g)	0.28±0.07	0.23±0.08	0.24±0.09	Hg(ng/g)	ND	ND	ND
Mg(μg/g)	23.0±1.0	22.2±1.27	21.8±1.88	Ca(μg/g)	86.5±2.9	86.9±4.09	88.3±7.9
As(ng/g)	4.46±1.65	2.89±1.16**	—				

注：1.ND 为检测限以下。

2.和对照组比较，* $P<0.05$；** $P<0.01$。

表 15-5-3 法国早老性痴呆患者血浆锌、铜、铝、锰及红细胞锌、镁含量（M±SE）[83]

	早老性痴呆患者 (n)	健康者（n）		早老性痴呆患者 (n)	健康者（n）
血浆			Mn（μmol/L）	18.46±1.57（35）*	15.27±1.49（35）
Zn（μmol/L）	11.17±0.31（42）	16.11±4.53（42）	红细胞		
Cu（μmol/L）	18.83±0.58（42）	18.62±0.56（42）	Zn（μmol/L）	197.31±5.49（42）	194.36±5.71（42）
Al（μmol/L）	0.33±0.04（42）	0.28±0.034（42）	Mg（μmol/L）	2.43±0.056（41）*	2.27±0.044（41）

注：和健康组比较，* $P<0.05$。

表 15-5-4 早老性痴呆（Alzhemer's）病人的铝状况（M±SD）[84]

分组	n	检测时间	发 Al（μg/g）	尿 Al（μg/24h）	血清 Al（μg/L）	全血 Al（μg/L）
痴呆组	7	入院时	8.19±4.70	100.4±37.1	13.44±2.4	90.9±19.3
对照组	7	入院时	6.65±2.53	95.2±36.6	8.97±2.87	75.8±12.3
P		—	—		<0.01	0.1
痴呆组	7	入院三周	8.47±3.40	108.3±25.1	12.77±3.9	95.4±12.9
对照组	6	入院三周	6.72±2.72	94.7±20.2	9.70±2.28	78.5±9.8
P			—	—	<0.01	0.002 5

表 15-5-5　早老性痴呆患者脑组织元素含量变化（M±SD，μg/g 干组织）[85]

元素	豆状核		尾状核	
	患者	对照	患者	对照
	(n=11)	(n=6)	(n=11)	(n=6)
Al	29.1±8.1***	8.6±4.3	23.3±6.3***	10.9±2.8
Si	283.9±43.2***	198.6±27.7	283.6±51.0***	202.4±23.8
Ca	—	—	551.3±125.9***	326±29.6
Zn	47.5±3.1***	62.3±5.8	45.4±6.1**	56.0±8.0
Se	0.249±0.040***	0.437±0.080	0.24±0.05***	0.43±0.09
Fe	438.9±33.1*	398.7±25.6	—	—
Cu	1.20±1.2*	9.4±2.2	—	—
Mo	—	—	0.033±0.008***	0.052±0.011
V	—	—	6.94±2.58**	12.12±3.82
P	12.20±1.48*	10.30±1.92	12.5±2.1*	9.7±2.7

注：和对照组比较，*$P<0.05$；**$P<0.02$；***$P<0.002$。

表 15-5-6　早老性痴呆患者脑组织元素含量变化（M±SD，μg/g 干组织）[85]

元素	颞皮质		额皮质	
	患者（n=10）	对照（n=5）	患者（n=11）	对照（n=5）
Al	25.0±5.2***	13.8±2.6	18.9±5.3***	8.2±1.3
Si	307.9±26.2***	223.9±27.6	276.5±53.0***	199.0±8.7
Ca	542.1±155.9**	345.5±18.3	551.7±138.5***	356.0±34.2
Zn	43.6±2.7***	51.0±3.6	44.7±4.1*	51.6±5.3
Se	0.31±0.04**	0.45±0.06	0.301±0.048***	0.501±0.066
Cd	0.74±0.13*	0.88±0.11	—	—
Cs	0.023±0.005***	0.029±0.002	—	—
Ce (ng/g)	6.84±0.22**	7.32±0.42	—	—
Cr	—	—	0.32±0.07***	0.17±0.10
Mo	—	—	0.308±0.009*	0.49±0.003
S	—	—	5002±582***	3706±503

注：和对照组比较，*$P<0.02$；**$P<0.02$；***$P<0.002$。

表 15-5-7　瑞典早老性痴呆患者颞叶中微量元素含量（M±SD，μg/g）[86]

元素	对照者（n=6）	早老性痴呆患者（n=5）	元素	对照者（n=6）	早老性痴呆患者（n=5）
Ca	17.1±12.3	20.3±10.0	Zn	7.90±1.07	8.65±2.34
Cr	0.018±0.016	0.024±0.010	Se	0.116±0.017	0.104±0.025
Mn	0.225±0.033	0.235±0.035	Rb	1.79±0.59	1.30±0.46
Fe	28.0±13.9	28.2±10.8	Cd	0.006±0.002	0.007±0.006
Cu	3.06±0.59	1.81±0.71*	Cs	0.005±0.003	0.004±0.002

注：与对照者比较，*$P<0.001$。

表 15-5-8　英国饮水铝浓度与居民*早老性痴呆、癫痫的相对危险度[87]

饮水铝浓度（mg/L）	可疑性大的早老性痴呆症（$n=445$）	可疑早老痴呆症（$n=221$）	其他痴呆（$n=519$）	癫痫（$n=2\,920$）
0～0.01	1	1	1	1
0.02～0.04	1.5（0.1～2.2）	1.1（0.7～1.8）	1.2（0.9～1.7）	0.9（0.8～1.1）
0.06～0.07	1.4（1.0～1.9）	1.1（0.7～1.7）	1.1（0.8～1.4）	0.9（0.8～1.0）
0.08～0.11	1.3（0.9～2.0）	0.8（0.5～1.4）	1.0（0.7～1.4）	0.9（0.8～1.1）
70.12	1.5（1.1～2.2）	1.2（0.7～1.9）	1.2（0.8～1.6）	0.9（0.8～1.1）

注：1. * 为 40～69 岁居民。

2. 危险率 5％经 CT 扫描中心距离及 CT 受诊率修正。

表 15-5-9　癫痫儿童头发微量元素含量（μg/g）[88]

元素	癫痫儿童		正常儿童		P
	n	M ± SD	n	M ± SD	
Cu	67	6.88 ± 1.86	60	7.43 ± 1.85	＞0.05
Zn	67	102.3 ± 1.42	67	82.3 ± 1.69	＜0.001
Mn	66	8.15 ± 1.92	65	4.61 ± 1.92	＜0.001
Mg	64	37.3 ± 2.35	67	77.6 ± 1.69	＜0.001

表 15-5-10　日本癫痫病人尿硒浓度（M ± SD）[35]

	健康对照（$n=21$）	癫痫病人（$n=21$）
尿 Se（μg/L）	58 ± 26	36 ± 16
尿 Se（μg/g 肌酐）	60 ± 25	45 ± 18

表 15-5-11　癫痫患者与正常人血清 Zn，Cu，Cu/Zn 比较[89]

组别	例数	Zn（X ± SD mg/mL）	Cu（X ± SD mg/mL）	Cu/Zn
癫痫组	241	82.25 ± 16.50	99.89 ± 25.23	1.33 ± 0.64
对照组	72	95.50 ± 13.85	93.77 ± 12.86	1.00 ± 0.18
P		＜0.001	＜0.05	＜0.001

表 15-5-12　抑郁症患者血清元素浓度（M ± SD）[90]

元素	对照（$n=7$，男性）	抑郁症（$n=7$，女性）	元素	对照（$n=7$，男性）	抑郁症（$n=7$，女性）
Br[a]	4.08 ± 0.47	4.47 ± 0.60	Se[a]	0.102 ± 0.008	0.085 ± 0.013
Co	0.36 ± 0.09	0.43 ± 0.04	Cd	0.32 ± 0.08	0.26 ± 0.05
Mo	0.55 ± 0.07	0.63 ± 0.06*	Pb	2.94 ± 0.86	2.66 ± 1.10
Sn	3.79 ± 0.37	2.99 ± 0.65	Rb[a]	0.16 ± 0.03	0.25 ± 0.08**
V	0.62 ± 0.18	0.61 ± 0.18	B	1.96 ± 0.41	2.41 ± 0.43
Mg[a]	22.41 ± 1.89	22.69 ± 2.06	Li	1.95 ± 0.51	2.79 ± 0.56
Cs	0.66 ± 0.08	0.56 ± 0.10	Ce	0.63 ± 0.27	0.75 ± 0.40
Cu	1.15 ± 0.07	1.19 ± 0.09	In	1.40 ± 0.21	1.35 ± 0.10
Ni	0.68 ± 0.07	0.81 ± 0.12*	Ge	0.42 ± 0.07	0.50 ± 0.09

注：1. a—μg/mL，其余元素为 ng/mL。

2. 对照组和抑郁症病人组平均年龄分别为 46.3 ± 13.7 岁和 52.1 ± 14.8 岁。

3. 和对照组比较，* $P<0.05$，** $P<0.01$。

表 15-5-13 抑郁症患者血浆钴和锰含量（M±SD，μg/dL）[92]

分组	n	血浆 Co	Mn	分组	n	血浆 Co	Mn
对照	35	2.56±1.00	6.75±2.86	复原	35	2.18±1.21	6.62±2.43
抑郁症	35	1.18±0.63*	5.64±2.12				

注：和对照组比较，* $P<0.001$。

表 15-5-14 精神病人血中元素浓度（mg/L）[91]

元素	红细胞				血浆			
	对照	病人	对照	病人	对照	n	病人	n
	M±SD	n	M±SD	n	M±SD	n	M±SD	n
P	902±347	53	475±75	17	—	—	—	
S	1 017±461	17	1940±150	8	914±429	50	957±550	21
K	3 351±1 133	62	3500±270	17	240±93	55	425±228	21
Ca	32±16	40	25.2±4.4	17	101.5±48.5	56	112.1±5.5	21
Fe	1024±385	60	752±14	17	1.9±1.5	64	1.71±0.63	21
Cu	1.5±0.7	58	0.5±0.1	17	1.27±0.60	59	0.85±0.55	20
Zn	12.4±5.2	61	8.9±2.0	17	0.79±0.42	64	0.99±0.38	21
Br	2.6±2.4	41	2.1±0.6	17	3.45±1.97	62	3.21±1.45	21
Rb	5.7±3.2	70	5.7±1.6	17	—	—	—	—

表 15-5-15 法国抑郁症患者血清硒水平（M±SD）[35]

分组	n	男/女	血清 Se (ng/mL)	显著性
对照	50	15/35	80±30	
抑郁症	73	15/58	65.2±29	NS

注：NS 表示无显著性。

表 15-5-16 几种神经精神病患者的发 Sr，Mn，Ca 含量（M±SE，μg/g）[93]

疾　病	性别	n	Sr	Mn	Ca
脑瘫		25	1.53±1.17*	3.33±2.55*	540±160
中枢神经疾患		9	1.35±0.85*	2.57±1.51	511±150
先天愚		6	2.39±1.06	2.35±1.34	664±186
脑发育不全	男	38	2.12±1.94	2.74±1.51	526±183
	女	33	2.17±1.70	1.88±0.77	595±270
	合	71	2.14±1.33	2.34±1.17	558±223
精神分裂症	男	12	5.83±4.28	2.38±0.96	1 336±882**
	女	29	9.55±9.77*	1.80±0.69	1 205±649**
	合	41	8.64±8.16*	2.03±0.79	1 243±717

注：与相应对照组相比，* $P<0.05$；** $P<0.01$；*** $P<0.001$。

第六节 糖 尿 病

表 15-6-1 正常人、糖尿病患者治疗前后血清头发和尿锌铜值（M±SD）[94]

	正常人	糖尿病人	
	（n=45）	治疗前（n=60）	治疗后（n=30）
血清			
Zn（μmol/L）	19.82±10.08	12.69±3.95****	15.87±4.88*△△△
Cu（μmol/L）	17.73±3.42	22.52±7.26**	19.20±5.25
Cu/Zn	1.01±0.36	1.61±0.55***	1.28±0.47**△△
头发			
Zn（μg/g）	179.90±28.91	136.75±40.36****	161.62±49.67*△△△
Cu（μg/g）	9.25±1.54	9.36±1.50	8.75±2.09
Cu/Zn	0.05±0.01	0.07±0.03***	0.05±0.02△△△
尿			
Zn（μg/24h）	447.72±233.07	1 186.97±680.05****	443.47±140.97△△△
Cu（μg/24h）	105.74±63.86	80.76±45.49	85.86±43.88

注：1. 尿锌 μg/24h 换算成 μmol/24h 的系数为×0.015 3，尿铜 μg/24h 换算成 μmol/24h 的系数为×0.016。
2. 与正常人比较，* $P<0.05$；** $P<0.02$；*** $P<0.002$；**** $P<0.001$。
与治疗前比较，△ $P<0.05$；△△ $P<0.02$；△△△ $P<0.001$。

表 15-6-2 正常人与糖尿病患者全血 8 种元素含量（M±SD，μg/g）[95]

元素	正常人（n=45）	糖尿病人（n=13）	元素	正常人（n=45）	糖尿病人（n=13）
Zn	5.81±1.12	5.55±1.88	Ca	76.92±5.67	52.70±11.27*
Cu	1.20±0.50	1.22±0.36	Mg	39.88±4.64	34.62±5.11**
Fe	430.71±8.20	413.0±74.47	Se	210.00±91.34	76.73±17.56*
Mn（ng/g）	45.79±15.11	30.04±11.62**	Cr	78.69±21.80	18.18±2.53*

注：和正常人比较，* $P<0.01$；** $P<0.002$。

表 15-6-3 糖尿病患者血清 8 种元素含量（M±SD）[96]

元素	对照组		糖尿病人		P
	n	含量	n	含量	
K（mmol/L）	30	4.48±0.43	90	4.30±0.44	>0.05
Ca（mmol/L）	30	2.19±0.33	90	2.15±0.30	>0.05
Mg（mmol/L）	30	1.10±0.13	90	0.84±0.19	<0.01
P（mmol/L）	30	0.88±0.17	90	0.78±0.17	<0.01
Zn（μmol/L）	55	20.35±3.21	90	18.21±5.51	<0.05
Cu（μmol/L）	55	18.57±4.25	90	17.16±5.51	>0.05
Fe（μmol/L）	55	25.07±9.31	90	20.95±6.98	<0.01
F（μmol/L）	30	16.00±0.62	45	4.12±0.90	<0.001

表 15-6-4　糖尿病人的血清 Zn 含量（M ± SD，μg/L）[97]

	全部受试者		男性		女性	
	n	血清锌	n	血清锌	n	血清锌
对照	20	817.5 ± 84.98	10	804.0 ± 72.72	10	831 ± 0 ± 98.48
糖尿病人	69	711.7 ± 133.10*	40	690.4 ± 123.10	29	741.0 ± 143.0
Ⅰ型	24	691.0 ± 145.71	16	710.3 ± 148.25	8	646.9 ± 140.1
Ⅱ型	45	722.0 ± 126.0	24	677.2 ± 104.44	21	771.0 ± 133.2

注：与对照者比较，* $P<0.05$。

表 15-6-5　法国糖尿病患者的血清 Se 水平（M ± SD，μg/g）[35]

分组	n	男/女	血清 Se（ng/mL）	显著性
对照	50	15/35	80 ± 30	
糖尿病	20	9/11	60.5 ± 35	$P<0.01$

表 15-6-6　南斯拉夫胰岛素依赖型糖尿病（IDDM）和非胰岛素依赖型糖尿病（NIDDM）患者血清锌、铜和血糖浓度（M ± SD）[98]

	血糖（mmol/L）		Zn（μmol/L）		Cu（μmol/L）	
测量时间	早晨七时	早晨十时	早晨七时	早晨十时	早晨七时	早晨十时
对照组（$n=15$）	4.4 ± 0.8^{a}	5.1 ± 1.2^{b}	12.5 ± 3.7^{a}	11.8 ± 2.0^{a}	19.4 ± 3.1^{a}	19.7 ± 2.8^{a}
NIDDM 组（$n=15$）	7.1 ± 2.9^{c}	9.4 ± 2.5^{b}	8.1 ± 2.1^{b}	8.3 ± 2.2^{b}	11.0 ± 2.6^{b}	11.3 ± 3.0^{b}
IDDM 组（$n=15$）	10.0 ± 3.9^{d}	14.7 ± 2.9^{c}	9.5 ± 2.0^{b}	8.6 ± 2.3^{b}	12.2 ± 3.5^{b}	11.8 ± 3.2^{b}

注：1. 三个实验组，每组 15 人，其中男性 7 名，女性 8 名。
2. 第一次抽血化验是在早晨七时调查者空腹时进行，以后 IDDM 病人用胰岛素进行治疗，八时吃早餐，再于十时进行第二次抽血化验。
3. 同列数据中字母不同者，差异有显著性，$P<0.05$。

表 15-6-7　糖尿病患者头发中元素含量（M ± SE，μg/g）[99]

元素	健康人（$n=19$）	糖尿病患者（$n=25$）	元素	健康人（$n=19$）	糖尿病患者（$n=25$）
Ca	705 ± 271	298 ± 121	Cu	14.3 ± 5.9	15.3 ± 7.6
Cr	1.12 ± 0.59	0.79 ± 0.59*	Zn	178 ± 71	133 ± 70
Mn	2.11 ± 1.08	1.48 ± 0.78	Pb	3.4 ± 3.2	3.7 ± 3.2
Fe	18.4 ± 9.2	16.6 ± 7.5	Sr	2.6 ± 1.2	2.3 ± 0.9
Ni	1.21 ± 0.87	1.18 ± 0.88			

注：和健康人比较，* $P<0.05$

表 15-6-8 北京地区糖尿病人发中元素含量（M±SD）[1]

	n	Zn	Cu	Fe	Mn	Mg	Sr
正常人	103	155.93±33.23	7.64±1.32	11.60±3.89	0.61±0.48	30.75±13.49	2.51±1.72
糖尿病组	30	120.83±33.87**	8.29±2.15*	16.79±8.55**	0.47±0.44	35.28±26.12	2.68±2.08

注：和正常人比较，* $P<0.05$，** $P<0.001$。

表 15-6-9 古巴糖尿病患儿的发锌含量[39]

观测对象	分析结果(mg%)	说　明	观测对象	分析结果(mg%)	说　明
17 名糖尿病儿童（未注射胰岛素）	11.5	糖尿病患儿发锌浓度很低。用胰岛素治疗者发锌浓度正常	25 名糖尿病儿童	21.5	
25 名糖尿患儿（已注射胰岛素）	26.1				

表 15-6-10 糖尿病患者发铬含量[39]

地区	观测对象	分析结果(mg%)	说　明
加拿大	67 例糖尿病患者（27～89 岁） 109 例健康对照者	0.09 0.053	头发的中子活化分析是灵敏准确的人体铬评定和检查低铬情况的分析方法。糖尿病与低发铬浓度有关
美国	19 名患糖尿病的少年儿童 33 名正常儿童	0.056(0.026～0.119) 0.085(0.036～0.187)	在两组观测对象之间，其发铬浓度有明显的差异
英国	11 位经胰岛素治疗的患糖尿病妇女 11 位对照者(妇女) 12 位男性糖尿病人 12 位男性对照者	0.015 0.027 0.019 0.026	进行了年龄与性别配对的群体检测 妇女糖尿病人的发铬浓度比对照者为低，男性糖尿病人的发铬含量与对照者差别不显著。
泰国	28 名早期糖尿病患者(成年) 28 名非糖尿病对照者	0.009(0.004～0.030) 0.024(0.008～0.047)	糖尿病患者的低发铬浓度表明在葡萄糖耐受性与铬营养之间可能存在相关性

表 15-6-11 以色列患糖尿病孕妇的发铬含量（$\overline{X}\pm95\%$可信区间，μg/g）[100]

组别	正常孕妇（n）	患糖尿病孕妇（n）
年龄		
<30 岁	470±87*（38）	715±717*（26）
≥30 岁	474±83（30）	659±169（36）
生育数量		
0～1	491±103*（29）	682±147*（31）
≥2	458±74*（39）	684±195*（31）

注：与正常孕妇比较，* $P<0.05$。

表 15-6-12 健康人和轻型糖尿病人发铬含量（M±SE，μg/g）[101]

	n	Cr
健康人	45	173.1±80（75～403）
糖尿病人	27	104.2±62（28～328）*

注：与健康人比较，* $P<0.01$。

表 15-6-13　糖尿病人与健康人发铬含量比较（M ± SE，ng/g）[102]

组别	性别	例数	年龄	发 Cr 含量	P
健康人	男	45	20～72	152.27 ± 67.27	
糖尿病人	男	7	24～59	96.86 ± 35.82	P＜0.005
健康人	女	18	17～56	225.28 ± 87.23	
糖尿病人	女	14	36～17	84.57 ± 34.81	P＜0.001

表 15-6-14　糖尿病人的尿 Cr 浓度（M ± SD，μmol/L 肌酐）[103]

	对照		NIDD		IDD	
	瘦	胖	瘦	胖	瘦	胖
人数	18	16	13	9	14	5
基础值	1.07 ± 0.19[c]	1.25 ± 0.34[b]	1.55 ± 0.47	1.19 ± 0.38[a]	3.17 ± 0.66[abc]	0.80 ± 0.41
糖耐量实验	1.08 ± 0.23[c]	1.50 ± 0.28[c]	2.48 ± 0.88	1.35 ± 0.35	5.77 ± 1.02[cd]	1.21 ± 0.29
糖耐量实验/基础值	1.35 ± 0.28[a]	1.68 ± 0.41	1.97 ± 0.39	1.40 ± 0.32	2.85 ± 0.55[a]	2.54 ± 0.80

注：同一横行中具有不同字母的数值差别显著，[a]$P = 0.05$；[b]$P = 0.02$；[c]$P = 0.01$；[d]$P = 0.001$。

NIDD—非胰岛素依赖型糖尿病；IDD—胰岛素依赖型糖尿病。

表 15-6-15　糖尿病患者治疗前后锌代谢平衡值（M ± SD）[94]

	正常人	糖尿病人	
	（$n = 14$）	治疗前（$n = 20$）	治疗后（$n = 10$）
Zn			
总摄量（μg/kg·d）	281.40 ± 31.87	198.50 ± 44.88	193.78 ± 23.52
粪排量（μg/kg·d）	226.88 ± 34.57	202.13 ± 48.55	166.87 ± 28.64
尿排量（μg/kg·d）	10.08 ± 4.94	17.59 ± 7.90***	8.03 ± 2.18△△△
吸收率（%）	21.03 ± 8.41	−1.98 ± 8.81***	14.34 ± 5.51*△△△
平衡值（μg/kg·d）	48.56 ± 26.26	−23.00 ± 17.44***	24.18 ± 16.89*△△△
Cu			
总摄量（μg/kg·d）	90.43 ± 44.61	94.59 ± 49.73	102.20 ± 34.82
粪排量（μg/kg·d）	71.26 ± 34.71	55.42 ± 27.66	82.14 ± 36.32
尿排量（μg/kg·d）	2.43 ± 0.71	1.45 ± 0.53	2.13 ± 1.28
吸收率（%）	22.45 ± 11.08	38.18 ± 8.16**	20.53 ± 11.45△△△
平衡值（μg/kg·d）	14.58 ± 10.04	41.59 ± 25.13**	18.29 ± 15.39△△

注：与正常人比较；* $P<0.05$；** $P<0.002$；*** $P<0.001$。

与治疗前比较，△$P<0.05$；△△$P<0.02$；△△△$P<0.001$。

表 15-6-16　糖尿病患者及正常人全血中微量元素浓度（μg/g 干重）[104]

元素	正常人	糖尿病患者	元素	正常人	糖尿病患者
Al	1.23 ± 0.18	2.43 ± 0.33	Cr	0.36 ± 0.006	0.25 ± 0.007
Cu	3.17 ± 0.14	3.43 ± 0.09	Hg	0.01 ± 0.001	0.01 ± 0.002
Mg	104.00 ± 5.2	112.33 ± 8.3	Rb	12.80 ± 1.3	12.50 ± 1.1
Mn	0.059 ± 0.005	0.066 ± 0.001	Se	1.05 ± 0.07	0.89 ± 0.08
Co	0.19 ± 0.003	0.05 ± 0.001	Zn	32.70 ± 2.2	18.20 ± 0.91

表 15-6-17　糖尿病眼底病变的全血锌变化（μmol/L）[105]

组别	例数	X ± SD	P	组别	例数	X ± SD	P
眼底病变组	18	10.25 ± 2.43	<0.01	正常对照组	20	18.69 ± 11.23	
眼底正常组	10	13.47 ± 5.65	<0.05				

表 15-6-18　糖尿病病人与对照组人群血铬测定结果（ng/mL）[106]

病程（年）	例数（n）	糖尿病组 $\bar{X} \pm SD$	配对对照组 $\bar{X} \pm SD$	对子差数 $\bar{d} \pm SD$	P
0～	20	116.87 ± 41.63	133.36 ± 39.95	22.38 ± 33.03	<0.01
3～	16	110.00 ± 45.56	130.70 ± 49.20	33.54 ± 39.30	<0.01
6～	16	89.80 ± 37.16	109.71 ± 24.10	19.84 ± 45.98	<0.01
合计	52	106.40 ± 43.00	124.8 ± 38.00	20.60 ± 50.51	<0.01

第七节　缺铁与贫血

表 15-7-1　正常人与贫血患者血清铁、铜、锌含量比较（μmol/L）[107]

	Zn	Cu	Fe		Zn	Cu	Fe
对照组	12.39 ± 1.99	13.19 ± 2.90	23.77 ± 6.00	t	7.78	0.903 6	11.032
贫血组	8.81 ± 2.17	12.44 ± 4.5	9.98 ± 3.9	P	<0.01	>0.05	<0.01

表 15-7-2　贵阳市缺铁性贫血病人血红蛋白和血铁发铁含量（M ± SD）[108]

例数	血红蛋白（g%）	血铁（μg/mL）	发铁（μg/g）
23	8～9	237 ± 29.16	30 ± 15.87
15	9～10	271 ± 16.69	37 ± 28.26
30	10～11	294 ± 40.44	32 ± 19.24
22	11～12	310 ± 33.81	29 ± 7.7

表 15-7-3　低色素小细胞性贫血病人红细胞内铁、铜含量（M ± SD）[109]

分组	红细胞 Fe（μg/mL）	红细胞（μg/dL）
正常人	1 148.8 ± 50.6（40）	102.7 ± 14.8（40）
贫血病人	634.8 ± 53.4（6）**	134.5 ± 19.7（6）*

注：和正常人比较，* P<0.05；** P<0.001，括号内数字为受试人数。

表 15-7-4　缺铁性贫血患儿血清微量元素检测结果（MD ± SD，μg/g）[110]

元素	IDA 组（n = 77）	对照组（n = 77）	P
Fe	0.795 ± 0.124	1.385 ± 0.178	<0.01
Zn	0.899 ± 0.169	1.267 ± 0.171	<0.01
Cu	1.367 ± 0.288	1.393 ± 0.206	>0.05
Ni	0.017 1 ± 0.014	0.019 1 ± 0.016	>0.05
Pb	0.041 8 ± 0.024	0.023 ± 0.015	<0.01
Cr	0.015 6 ± 0.008	0.048 1 ± 0.009	>0.05
Cd	0.060 6	0.066	>0.05

表 15-7-5　缺铁性贫血患儿补铁三个月后血清微量元素检测结果（M ± SD，μg/g）[110]

元素	治疗前（n = 43）	治疗后（n = 43）	P
Fe	0.719 ± 0.134	1.244 ± 0.243	<0.01
Zn	0.887 ± 0.091	1.195 ± 0.152	<0.01
Cu	1.378 ± 0.241	1.404 ± 0.202	>0.05
Ni	0.016 9 ± 0.006	0.022 9 ± 0.004	<0.01
Pb	0.040 7 ± 0.018	0.035 6 ± 0.017	>0.05
Cr	0.017 7 ± 0.009	0.016 9 ± 0.011	>0.05
Cd	0.061 2	0.059 8	>0.05

表 15-7-6　贫血与疟疾病人的铁状况[111]

分组	Hb (g/L)	谷胱甘肽还原酶 (μmolNADH/gHb·min)	血清 Fe (μmol/L)	血浆铁蛋白 (μg/L)
贫血、疟疾				
中数	96.0	5.23	5.12	99
范围	57～109	3.02～16.69	1.82～28.19	21～205
n	17	17	13	14
贫血非疟疾				
中数	33.0＊＊	7.04	13.63＊	395＊＊
范围	20～106	2.23～10.79	4.68～41.97	125～5 000
n	19	17	19	19
对照				
中数	119.0	6.53	13.81＊	52
范围	110～141	3.97～11.22	2.74～21.61	25～239
n	9	7	9	9

注：＊和疟疾组比较，$P<0.001$；＊＊和对照组比较，$P<0.001$（Mann-Whitney U 检验）。

表 15-7-7　贫血患者发中矿物元素含量[39]

元素	地区	观测对象	分析结果	说　明
Pb	土耳其	20 名同质性库利氏贫血症患者	10.5	在患库利氏（地中海）贫血症的儿童中，血浆、红血球和头发中的锌浓度均明显偏低。发锌含量由于变化缓慢，故可准确地反映体内锌含量的情况
		20 名正常对照人	19.7	
	尼日利亚	8 位镰形血球贫血症患者	11.8	镰形血球患者的发铜含量明显地偏高
		25 例镰形血球患者	1.3	
Zn	美国（底特律市）	43 例镰形血球患者	12.1	镰形血球患者的血浆、头发和红血球中锌含量偏低。低发锌浓度表明患慢性缺锌症
		24 名对照者	19.0	
Cu	德国	贫血患者 11 人	2.8	
		对照者	1.4	
Fe	德国	贫血症 11 人	7.1	接受输血的贫血病人发铁含量高于对照值
		对照者	4.0	

表 15-7-8　土耳其贫血儿童发中铜、锌、镁含量（M±SE，μg/g）[112]

组别	*n*	Cu	Zn	Mg
对照组	20	20.0±2.4	166±17.0	122±15.7
重型地中海贫血	9	9.2±0.9＊	193±22.9＊	90±16.3＊

注：1. 调查对象系 1～36 月儿童。

2. 与对照组比较，＊$P<0.05$。

表 15-7-9　尼日利亚镰状细胞性贫血儿童发中元素含量（范围，μg/g）[113]

元素	镰状细胞性贫血患者（n = 10）	健康者（n = 11）
Se	0.19～0.97	0.15～1.03
Hg	0.10～22.2	0.09～0.33
Cr	0.48～3.22	0.34～1.97
Fe	33～222	27～302
Zn	27～220	33～143
Co	0.09～0.29	0.06～0.38
Cu	4.13～23.3	2.12～12.8
Br	0.44～9.35	0.73～5.90
As	0.04～0.32	0.03～0.43
Sb	0.08～3.69	0.04～0.50
Na	4.94～56.2	4.38～29.8
Se	0.005～0.026	0.003～0.050

注：元素分析采用仪器中子活化法（INAA）。

表 15-7-10　贫血患者血铜含量（M 或 M ± SD，μg/dL）[114]

	n	全血 Cu	血浆 Cu	细胞 Cu
正常人	63	98 ± 13	109 ± 17	115 ± 22
恶性贫血	10	111	121	98
再生障碍贫血	8	130	152	86
缺铁性贫血				
成人	9	114	132	109
婴儿	20	115	168	152

表 15-7-11　缺铁性贫血和其他小细胞性贫血的鉴别[115]

实验室指标	缺铁性贫血	慢性病贫血	地中海贫血	实验室指标	缺铁性贫血	慢性病贫血	地中海贫血
铁储存				EP	↑（>1.2μmol /LRBC）	↓	正常
SF	↓（<12μg/L）	正常—↑	正常	MCV	↓（<80%）	↓	↓
铁运输				RDW	↑（>15%）	正常—↑	正常—↑
SFe	↓（<9μmol/L）	↓	正常	慢性病或感染			
TS	↓（<16%）	↓	正常	ESR	正常	↑（>15～30mm/h）	正常
TIBC	↓（>72μmol/L）	正常—↓	正常	ZSR	正常	↑（>15%）	正常
红细胞生成				CRP	正常	↑（>10mg/L）	正常

注：RDW(Red cell distribution width)—红细胞分布宽度。

ESR(Erythrocyte sedimentation rate)—红细胞沉降速度。

ZSR(Zeta-sedimentation rate)—Zeta 红细胞沉降速度。

CRP(C-reactive Protein)—C 反应蛋白。

第八节　五 官、皮 肤 疾 病

表 15-8-1　复发单疱病毒性角膜炎病人（HSK）泪液中矿物元素含量（M±SD，μmol/L）[116]

元素	HSK（$n=52$）	对照（$n=64$）	P
K	16 942±4 262	19 098±5 344	>0.05
Na	126 093±25 500	12 5363±17 134	>0.05
Ca	528±192	763±325	<0.01
Mg	264±109	702±284	<0.001
Zn	18.82±5.36	31.98±12.09	<0.001
Cu	0.582±0.063	0.693±0.268	>0.05
Fe	3.76±1.79	9.31±5.02	<0.001
Mn	2.73±1.82	3.82±2.55	>0.01

表 15-8-2　近视患者头发微量元素含量（M±SD，μg/g）[117]

分组	性别	n	Zn	Cu	Cr	Cd
近视组	男	47	162.4±18.7	7.98±1.83	0.62±0.39	0.23±0.25
	女	12	163.4±12.4	9.58±3.14	0.63±0.35	0.22±0.12
	总	59	162.6±17.5*	8.30±2.22*	0.62±0.37*	0.23±0.23
正视组	男	31	189.1±50.4	10.58±3.83	1.45±0.63	0.22±0.08
	女	11	182.5±35.2	13.20±10.28	0.83±0.37	0.22±0.10
	总	42	187.3±46.6	11.26±6.15	1.29±0.63	0.22±0.08

注：和正视组比较，* $P<0.01$。

表 15-8-3　老年性白内障患者晶体、血清硒的含量（$\bar{X}\pm S$）[118]

	正常组	白内障组	P
晶体（μg/g）	0.232±0.086（20）	0.272±0.111（21）	>0.05
血清（μmol/L）	1.38±0.46（37）	0.94±0.39（24）	<0.001

表 15-8-4　法国白内障病人与健康人晶状体、血液中铬浓度比较（M±SD）[119]

	健康人（$n=9$）	老年性白内障患者（$n=43$）	糖尿病型白内障患者（$n=9$）
晶状体 Cr 浓度（μg/g 干重）	0.345±0.147	0.218±0.167*	0.137±0.097**
全血 Cr 浓度（mg/L）	0.229±0.145	0.219±0.120	0.710±0.052

注：与健康人相比，* $P<0.1$；** $P<0.01$。

表 15-8-5　75 例正视眼与近视眼血清中微量元素含量比较（X ± SD，μg/g）[120]

	中学生		小学生	
	对照组	近视组	对照组	近视组
Cu	0.325 ± 0.097	0.524 ± 0.086	0.357 ± 0.083	0.871 ± 0.098*
Fe	2.979 ± 0.084	3.027 ± 0.031	3.066 ± 0.019	4.981 ± 0.407*
Zn	4.531 ± 0.607	3.508 ± 0.487*	4.313 ± 0.548	1.919 ± 0.088*
Mn	0.052 ± 0.005	0.043 ± 0.005	0.057 ± 0.006	0.641 ± 0.005
Se	0.071 ± 0.015	0.033 ± 0.003*	0.057 ± 0.014	0.054 ± 0.007

* $P<0.05$。

表 15-8-6　75 例正视眼与近视眼头发中微量元素含量比较（$\overline{X}$ ± SD，μg/g）[120]

	中学生		小学生	
	对照组	近视组	对照组	近视组
Cu	3.386 ± 0.587	3.923 ± 0.297	4.641 ± 0.150	4.211 ± 0.213*
Fe	32.110 ± 3.191	24.088 ± 3.232	29.513 ± 3.247	23.838 ± 2.319*
Zn	52.131 ± 4.790	38.108 ± 2.989*	37.881 ± 4.090	26.777 ± 1.878*
Mn	0.551 ± 0.054	0.442 ± 0.049	0.922 ± 0.096	0.733 ± 0.058
Se	0.008 6 ± 0.001	0.006 9 ± 0.001*	0.006 9 ± 0.001	0.003 7 ± 0.000 4

* $P<0.05$。

表 15-8-7　复发性口腔溃疡（RAU）患者与正常对照组血清锌含量[121]

分组	n	Zn^{2+} 含量（μmol/L）		
		范围	$\overline{X}$ ± S	CV（%）
RAU 患者组	42	4.31～12.92	8.79 ± 3.20	36.4
正常对照组	41	7.44～14.16	12.11 ± 1.70	14.6

表 15-8-8　患龋儿童混合唾液中微量元素含量（M ± SE）[122]

元素	对照组		患者组	
	n	含量	n	含量
Zn（μg/L）	29	186.7 ± 111.2	28	196.9 ± 114
Mn（μg/L）	28	10.5 ± 10.96	28	13.8 ± 12.78
Cu（μg/L）	28	52.4 ± 22.7	26	96.4 ± 74*
Sr（μg/L）	29	23.5 ± 11.2	28	27.3 ± 10.6
Ca（mg/L）	29	25.5 ± 4.2	28	27.1 ± 5.2
Mg（mg/L）	29	2.6 ± 0.73	28	2.7 ± 0.75
Cu/Sr（mg/L）	28	2.5 ± 1.3	26	3.9 ± 3.6
Cu/Zn（mg/L）	28	0.42 ± 0.39	26	0.57 ± 0.4

* 和对照组比较，$P<0.01$。

表 15-8-9　牙周病患者牙骨质中微量元素含量变化（M ± SE，μg/mg）[123]

元素	根冠		根尖	
	病变组（$n=11$）	正常组（$n=3$）	病变组（$n=13$）	正常组（$n=4$）
Ca	1135.46 ± 459.33***	437.25 ± 108.01	1 009.36 ± 511.79***	307.11 ± 820.95
V	0.182 ± 0.176	0.140 ± 0.242	0.209 ± 0.394	0.380 ± 0.641
Cr	0.159 ± 0.130	0.377 ± 0.544	0.355 ± 0.334**	0.038 ± 0.29
Mn	0.144 ± 0.076*	0.333 ± 0.058	0.260 ± 0.239	0.123 ± 0.232
Fe	0.499 ± 0.522	0.163 ± 0.081	0.925 ± 1.720	0.195 ± 0.156
Ni	0.142 ± 0.264	0.123 ± 0.021	0.299 ± 0.397	0.295 ± 0.229
Cu	0.251 ± 0.129	0.120 ± 0.092	0.223 ± 0.168*	0.083 ± 0.005
Zn	1.893 ± 1.392*	0.703 ± 0.316	1.650 ± 1.057	2.428 ± 3.636
Se	0.105 ± 0.107	0.507 ± 0.072	0.221 ± 0.185**	0.024 ± 0.024
Sr	0.609 ± 0.078*	0.067 ± 0.012	0.161 ± 0.251	0.343 ± 0.043

注：和正常组比较，* $P<0.05$，** $P<0.01$，*** $P<0.001$。

表 15-8-10　土耳其牙周炎患者血清和唾液中睾酮、钙、镁、锌含量（M ± SD）[124]

	睾酮		Ca		Mg		Zn	
	血清 (pg/mL)	唾液 (pg/mL)	血清 (μg/g)	唾液 (μg/g)	血清 (mg/g)	唾液 (μg/g)	血清 (μg/g)	唾液 (μg/g)
健康者（$n=10$）	4 700 ± 431	116 ± 14	9.9 ± 0.7	1446 ± 435	2.35 ± 0.21	72 ± 36	168 ± 26	11.2 ± 4.8
牙周炎患者（$n=14$）	4 617 ± 387	139 ± 17*	10.5 ± 0.3**	1024 ± 410*	2.38 ± 0.15	100 ± 81	135 ± 34**	12.4 ± 6.2

注：与健康者比较，* $P<0.01$，** $P<0.02$。

表 15-8-11　病变牙龈与正常牙龈微量元素含量值的比较[125]

元素	病变组 X ± SD	正常组 X ± SD	t	P
Ca	25.37 ± 22	13.52 ± 18.07	1.48	>0.05
V	2.14 ± 2.15	1.54 ± 1.56	0.78	>0.05
Cr	1.38 ± 1.17	0.94 ± 1.71	0.63	>0.05
Mn	1.47 ± 1.34	0.68 ± 0.80	1.80	>0.05
Fe	6.35 ± 6.54	6.77 ± 7.55	−0.13	>0.05
Ni	0.68 ± 0.83	0.66 ± 0.89	0.07	>0.05
Cu	2.84 ± 3.00	5.96 ± 6.36	−1.24	>0.05
Zn	13.69 ± 14.94	1.62 ± 2.08	3.35	<0.01
Sr	1.09 ± 1.46	0.83 ± 1.74	0.34	>0.05
Se	5.91 ± 9.82	0.35 ± 0.62	2.39	<0.05

注：病例 18，正常 7。

表 15-8-12 变应性鼻炎患者与对照组血清六种元素含量（μg/mL）[126]

	Zn	Fe	Cu	Ni	Mo	Ca	Cu/Zn
PAR	0.849±0.268	1.425±0.751	1.030±0.500	0.060±0.093	0.015±0.017	89.78±9.106	1.269±0.697
对照组	0.899±0.028	1.489±0.769	0.807±0.164	0.020±0.024	0.025±0.017	93.874±10.554	0.910±0.192
P 值	>0.05	>0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

表 15-8-13 反复鼻衄患儿及健康儿童全血 Cu，Zn，Mg 浓度[127]

	年龄（岁）	Cu（μmol/L）	Zn（mmol/L）	Mg（mmol/L）
患儿组	7.8±2.8	13.9±7.5	0.106±0.06	1.725±0.288
n	9	9	8	4
对照组	6.5±2.3	32.9±16.3	0.135±0.06	2.102±0.676
n	11	10	11	9
P 值		<0.01	>0.05	>0.05

表 15-8-14 皮肤病患者发中矿物元素含量[39]

元素	地区	观测对象	分析结果（mg%）	说　明
Zn	美国	头部损伤而脑力衰退的 17 岁男性患者，患面部皮脂溢及褥疮溃疡		治疗前发锌浓度稍高，开始补锌后迅速增高，继之降低至正常水平。因严重缺锌导致头发生长缓慢，且锌聚集在缓慢生长的头发中。这与发锌降低（发生于缺锌不严重的患者）的情况形成鲜明对照。
		5/25　治疗前	~30.0	
		6/2　补锌	~39.0	
		6/8　补锌	~24.0	
		6/22　补锌	~16.0	
		6/29　补锌	~15.5	
	新西兰	19 名皮肤病患者	17.6	
		11 名腿溃疡病患者	17.8	
Cu	印度	18 名糙皮病患者	1.6	糙皮症患者的发铜和尿铜浓度明显偏高
		6 名正常对照人	0.87	
	埃及	30 名头皮牛皮癣患者	11.6	可看出牛皮癣患者的发铜浓度偏高
		10 名未影响到头皮的牛皮癣患者	10.7	
		30 名正常人	7.9	
Mg	荷兰	14 名正常对照	3.7	观测到在皮肤病与发镁之间有相关性
		21 名非秃发性皮肤病患者	~1.4	
		15 名秃发性皮肤病患者	~1.7	
P	埃及	头皮患牛皮癣者 30 例	24.9	头皮患牛皮癣者，其发磷含量总是明显地增高
		未影响到头皮的牛皮癣患者 10 例	15.0	
		对照 30 人	12.4	
Cd	新西兰	19 名皮肤病患者	0.10	
		11 名腿溃疡病人	0.06	

表 15-8-15　日本牛皮癣病人血清中某些元素的含量（M ± SD）[128]

	对照者（n）	牛皮癣患者（n）		对照者（n）	牛皮癣患者（n）
Li（ng/g）	15.2 ± 0.4（22）	16.6 ± 0.4（26）*	Mg（μg/g）	22.3 ± 2.5（23）	21.7 ± 2.3（27）
Zn（μg/dL）	89.5 ± 12.4（22）	80.6 ± 21.7（21）	Mn（ng/g）	2.3 ± 0.3（23）	2.5 ± 0.2（27）
Cu（μg/dL）	108.0 ± 16.5（22）	136.6 ± 34.7（20）**	Na（μg/g）	3 108.9 ± 319.3（23）	3 204.0 ± 224.0（27）
Ca（μg/g）	163.9 ± 12.4（23）	161.1 ± 13.5（27）	K（μg/g）	209.6 ± 40.27（22）	211.4 ± 55.3（25）

注：1. 与对照者比较，* $P<0.05$；** $P<0.01$。
　　2. n 为样本数。

表 15-8-16　红斑狼疮患者血清微量元素含量（M ± SD，μg/dL）[129]

元素	正常人（$n=30$）	病人（$n=34$）		P
		活动期	稳定期	
Zn	100 ± 12	78 ± 11	86 ± 13	<0.01
Cu	102 ± 15	76 ± 13	92 ± 9	<0.01
Fe	102 ± 14	70 ± 16	96 ± 14	<0.01
Mg	2 744 ± 354	3 300 ± 413	3 156 ± 394	<0.01
Mn	0.78 ± 0.12	1.3 ± 0.24	1.1 ± 0.23	<0.5
Cd	0.87 ± 0.17	0.89 ± 0.12	0.88 ± 0.13	>0.5
Pb	54 ± 17	51 ± 19	53 ± 13	>0.05

表 15-8-17　肠源性肢皮炎和威尔逊氏病患者发中铜、锌含量[39]

元素	地区	观测对象	分析结果（mg/g）	说　明
Cu	美国	18 名对照男性	1.5	与其它机体组织相比，威尔逊氏病患者的发中未见异常的铜淀积现象
	（明尼苏达）	18 名对照女性	3.9	
		10 名威尔逊氏病患者	1.1	
Zn	古巴	4 名肠源性肢皮炎儿童	5.3	肠源性肢皮炎患者的发锌浓度明显地不同于其他患者，可以认为发锌浓度是衡量体锌浓度的可靠方法

表 15-8-18　肝豆状核变性患者的血铜量（M 或 M ± SD，μg/dL）[114]

	n	全血 Cu	血浆 Cu	细胞 Cu
正常人	63	98 ± 13	109 ± 17	115 ± 22
肝豆状核变性	3	79	55	110

第九节 肿 瘤

一、脑肿瘤

表 15-9-1 德国人脑肿瘤中的元素含量(M,μg/g 干重)[130]

样品	Ca	Mg	Zn	Cr	Cu	Mn
正常脑组织						
白质	350	521	23.5	2.4	11.5	0.55
皮质	835	661	57.2	3.9	22.9	0.80
豆状核	382	761	49.3	4.0	26.5	1.30
脑肿瘤						
呈形细胞瘤	720(8)	741(8)	80(8)	1.10(10)	19.0(10)	1.80(10)
少突神经胶质瘤	2 082(10)	777(10)	106(10)	1.50(12)	23.0(12)	1.30(12)
成神经管细胞瘤	802(8)	992(9)	97(9)	0.42(7)	7.6(9)	0.90(8)

注:括号内数字为样品数。

表 15-9-2 颅内肿瘤病人血清和脑组织中微量元素含量(M±SD)[131]

元素	血清(μg/mL)			脑组织(μg/mg)		
	对照组(*n*=20)	脑瘤组(*n*=68)	*P*	脑瘤周围脑组织(*n*=21)	脑瘤组织(*n*=21)	*P*
Zn	0.894±0.021	1.405±0.066	<0.001	4.379±1.256	1.905±0.392	<0.05
Cu	1.024±0.05	1.157±0.038	>0.05	1.257±0.364	0.581±0.173	<0.05
Cu/Zn	1.145±0.074	0.902±0.035	<0.002	0.496±0.098	0.286±0.050	>0.05
Mg	25.545±0.327	25.210±0.406	>0.05	5.425±1.616	5.152±1.308	>0.05

表 15-9-3 沙特不同病人脑脊液中的镁、钒和铷含量(M 或 M±SD)[132]

分组	*n*	Mg(mg/L)	V(μg/L)	Rb(μg/L)
1. 良性脑瘤	28			
脑脊膜瘤	19	29.5±2.0	0.294±0.134	65.7±7.6
垂体腺瘤	4	29.9±5.4	0.575 4±0.338	63.8±13.6
神经瘤	2	28.6	0	44.0±43.4
颅咽管瘤	2	25.5±3.7	0.4±0.4	61.1±5.6
良性松果区	1	36.4	0	5.4
2. 恶性脑瘤	20			
呈形细胞瘤	12	26.8±3.4	0.511±0.358	52.5±12.5
神经胶质瘤	3	33.2±13.0	0	95.9
成神经管细胞瘤	2	38.8±6.2	0	76.4±0.6
室管膜瘤	1	—	0	270.1
成胶质细胞瘤	1	33.99	0	195.6
松果体细胞瘤	1	31.66	0	89.0
3. 白血病	28			
急性淋巴型	24	30.2±1.2	0.360±0.143	66.6±4.1
骨髓型	3	27.4±0.48	1.97±1.29	65.7±8.1
粒细胞肉瘤	1	26.4	0	69.5
4. 非白血病非脑瘤	11			
淋巴瘤	7	32.1±4.5	0.3±0.3	66.0±9.4
鼻咽、乳腺和喉癌	4	34.0±9.4	0	68.7±2.1
5. 非瘤神经疾患	34	27.7±1.1	0.235±0.098	61.9±3.9
6. 对照	19	31.7±2.3	0.1±0.1	56.0±4.2

表 15-9-4　颅内肿瘤病人头发矿物元素 Zn, Cu, Mg, Ca 测定（M ± SD, μg/mg）[131]

元素	正常对照组（$n=31$）	颅内肿瘤组（$n=10$）	P	元素	正常对照组（$n=31$）	颅内肿瘤组（$n=10$）	P
Zn	0.227 ± 0.015	0.080 ± 0.008	<0.001	Mg	0.386 ± 0.022	0.046 ± 0.006	<0.001
Cu	0.018 ± 0.002	0.010 ± 0.002	<0.05	Ca	0.745 ± 0.079	0.466 ± 0.054	<0.05
Cu/Zn	0.095 ± 0.013	0.122 ± 0.020	>0.05				

表 15-9-5　对照组和脑肿瘤组手术前后脑脊液中微量元素的含量比较[133]

微量元素	处理组	例数（n）	结果（X ± S）	微量元素	处理组	例数（n）	结果（X ± S）
	A	48	56.36 ± 25.87		A	48	8.08 ± 2.67
Zn（μg/L）	B	17	91.70 ± 17.84	V（μg/L）	B	14	7.21 ± 3.22
	C	17	29.30 ± 25.60		C	14	7.53 ± 2.93
	A	48	0.583 ± 0.267		A	48	31.93 ± 3.93
Fe（μg/L）	B	17	0.595 ± 0.475	Mg（μg/L）	B	17	32.041 ± 3.15
	C	17	0.770 ± 0.551		C	17	33.54 ± 4.25
	A	48	39.00 ± 21.64		A	48	1.23 ± 0.77
Mn（μg/L）	B	17	30.18 ± 17.61	Cu/Zn	B	14	0.71 ± 0.33
	C	17	48.24 ± 31.00		C	17	2.69 ± 1.95
	A	48	56.54 ± 24.53				
Cu（μg/L）	B	17	66.65 ± 35.64				
	C	17	50.65 ± 30.65				

注：A—对照组；B—肿瘤组术前；C—肿瘤组术后。肿瘤组术前、术后的比较（配对 t 检验）。

二、肺癌、支气管癌

表 15-9-6　肺癌患者全血元素含量（μg/mL）[134]

元素	健康人（$n=475$）		肺癌（$n=114$）	
	中位平均数	95%置信限	中位平均数	95%置信限
Cu	0.73	1.16～0.53	0.99	1.54～0.6
Zn	7.757	11.448～5.24	7.0	10.1～3.9
Mn	0.06	0.109～0.026	0.04	0.098～0.02
Mg	37.62	60.82～25.778	35.07	45.1～22.6
Fe	425	496～234	340.02	470～202

表 15-9-7　广州居民肺癌组织、癌旁组织与健康人肺组织的金属元素含量（M±SD，μg/g）[135]

元素	肺癌组织（n=10）	肺癌旁组织（n=10）	健康人肺组织（n=10）
Cd	0.89±0.30	0.90±0.29	0.62±0.30
Cr	0.73±0.37	0.62±0.52	0.70±0.27
Mn	3.35±1.88*	2.26±1.24	1.68±1.20
Ni	0.47±0.19	0.40±0.19	0.26±0.17
Cu	7.75±5.52	7.55±3.47	4.94±1.99
Mg	406.0±136.8*	334.0±74.5	256.0±126.1
Zn	115.0±97.5*	116.0±81.1	58.0±13.9

注：与健康人相比，* $P<0.05$。

表 15-9-8　结核和癌症患者血清及胸水中的元素含量（M±SD，mg/g）[136]

元素	血清			胸水	
	正常人（n=50）	结核患者（n=25）	癌症患者（n=3）	结核患者（n=25）	癌症患者（n=3）
Mg	19.72±1.76	20.37±2.73	19.37±0.931	25.947±3.138	26.637±0.498
Cu	1.16±2.34	0.96±0.36*	1.028±0.96	0.43±0.154	0.367±0.051 3
Zn	1.14±0.24	0.81±0.12**	1.063±0.707	0.378±0.178	0.327±0.04
Fe	1.09±0.21	0.95±0.28**	1.008±0.245	0.406±0.139	0.383±0.037 9
Ni	0.038±0.014	0.040±0.02	0.044±0.029**	0.015 7±0.004 4	0.021 3±0.005 7*
Mn	0.018±0.004	0.010±0.007*	0.051±0.007 9**	0.006 27±0.002 2	0.073±0.040 4

注：* $P<0.01$，** $P<0.005$（和正常人血清比较，或和结核病人胸水比较）。

表 15-9-9　支气管癌患者胸腔手术前后第 15 天血锌浓度变化和尿锌排泄情况（M±SE，μmol/L）[137]

			切除肿瘤的患者（n=20）	无法切除肿瘤的患者（n=5）	P
血清					
	Zn	术前	9.7±0.24	8.4±0.29	<0.001
		术后	11.1±0.34	7.8±0.27	<0.001
		P 值	<0.001	<0.005	
尿					
	Zn	术前	19.0±0.83	25.9±1.95	<0.001
		术后	15.2±0.88	32.9±4.70	<0.001
		P 值	<0.001	无显著差异	

表 15-9-10 不同性别、年龄及吸烟习惯的肺癌患者血清 Cu，Zn 水平及 Cu/Zn 比例[138]

		Cu(μg/dL)			Zn(μg/dL)			Cu/Zn		
	例数	均值	SD	范围	均值	SD	范围	均值	SD	范围
性别										
女	38	128.6[b]	6.85	66.2～266.1	93.9	5.79	33.8～218.7	1.56	0.168	0.54～7.08
男	71	119.8	4.48	58.6～236.2	80.7	2.85	34.2～170.0	1.66[b]	0.110	0.56～5.58
年龄										
<50	10	95.1	8.82	59.4～140.8	70.6[b]	3.50	55.2～94.1	1.37	0.129	0.79～2.13
50～60	16	123.8	11.73	58.6～239.3	86.3	6.35	33.8～126.9	1.77	0.393	0.56～7.08
60～70	45	124.0	5.43	62.1～236.2	85.0	4.47	34.2～218.7	1.67	0.150	0.61～5.58
≥70	38	128.6	6.53	63.9～266.1	89.1	5.26	35.1～188.3	1.57	0.104	0.54～3.62
吸烟										
0	32	128.0[b]	7.94	58.6～266.1	94.5	6.47	33.8～218.7	1.58	0.201	0.56～7.08
0～500	18	106.2	8.88	59.4～202.1	81.8	8.07	36.2～188.3	1.53	0.265	0.54～5.58
500～1 000	29	121.0	6.14	62.1～184.1	82.6	3.81	34.2～121.6	1.59	0.150	0.78～4.96
≥1 000	30	129.2	7.04	61.2～236.2	80.2	4.12	35.1～150.7	1.76	0.148	0.78～3.62
系数	109	122.9[b]	3.77	58.6～266.1	85.3	2.79	33.8～218.7	1.62[b]	0.092	0.54～7.08

注：SD 标准误差；[b]$P<0.05$ 与非肺癌人比；吸烟：以一生中烟消耗量（支数/天×年）。

表 15-9-11 肺癌及健康人血硒水平（M±SD）[139]

	n	吸烟者（n）	年龄	性别 男 女	血清 Se（pmol/L）
病例	100	73	59.1±8.1	75:25	1.014±0.207
对照	100	66	57.2±6.8	70:30	1.389±0.238
P		>0.20	>0.50	>0.05	<0.001

表 15-9-12 肺癌及健康人血浆及红细胞硒水平（M±SD）[139]

	n	年龄	吸烟	性别 男 女	血浆 Se	红细胞 Se
病例	34	59.1±6.2	30	24:10	1.027±0.209	5.461±1.564
对照	36	64.2±5.1	18	26:10	1.451±0.267	5.937±1.866
P	>0.20	>0.20	>0.50	0.50	<0.001	>0.05

表 15-9-13　微量元素与肺癌[140]

	病人		对照		P
	$\overline{X}$	SD	$\overline{X}$	SD	
头发					
Se (ng/g)	351.17	107.88	360.98	126.82	*ns*
Zn (μg/g)	147.70	30.35	174.60	31.66	0.01
Cu (μg/g)	10.10	2.34	15.40	5.13	<0.01
血清					
Se (μg/L)	69.59	23.77	81.52	22.89	*ns*
Zn (μg/dL)	80.13	18.31	77.03	20.15	*ns*
Cu (μg/dL)	118.84	41.84	96.80	18.37	<0.05

三、鼻咽癌、喉癌、食管癌

表 15-9-14　食管癌患者放射治疗前后血清中铜、锌、铁、硒含量表（μg/mL）[141]

分　组	Cu $\overline{X}$±SD（*n*）	Zn $\overline{X}$±SD（*n*）	Fe $\overline{X}$±SD（*n*）	Se $\overline{X}$±SD（*n*）
治疗前	2.202 0±0.978 9（27）	1.306 8±0.236 3（26）	1.857 1±1.062 6（27）	0.058 4±0.234（27）
治疗后	2.056 3±0.451 8（27）	1.553 4±0.350 9（27）	3.329 7±1.438 2（27）	0.063±0.018 3（27）
P 值	>0.05	<0.01	<0.01	>0.05

表 15-9-15　不同疗效患者放射治疗前后血清中铜、锌、铁、硒含量比较表（μg/mL）[141]

分　组		Cu $\overline{X}$±SD（*n*）	Zn $\overline{X}$±SD（*n*）	Fe $\overline{X}$±SD（*n*）	Se $\overline{X}$±SD（*n*）
A	治疗前	2.124 8±0.865 5（12）	1.287 6±0.271 5（12）	2.158 5±1.338 3（12）	0.056 3±0.022（12）
	治疗后	1.927 7±0.412 6（12）	1.588 7±0.329 8（12）	3.471 9±1.558 3（12）	0.076 6±0.014 4（12）
B	治疗前	2.263 8±1.056 8（15）	1.323 2±1.199 7（15）	1.616 0±0.684 8（15）	0.059 1±0.022 7（15）
	治疗后	2.159 2±0.455 5（15）	1.525 2±0.364 4（15）	3.215 8±1.323 5（15）	0.053 8±0.035 8（15）

注：A—病变完全、基本消失者；B—病变部分消失无变化者。

表 15-9-16　哈萨克族食管癌患者全血中元素测定结果（μg/mL）[142]

元素	正常组（*n*＝51）		患者组（*n*＝59）		*t*	*P*
	$\overline{X}$	SD	$\overline{X}$	SD		
Zn	6.38	3.16	5.29	2.6	1.98	<0.05
Cu	2.91	0.32	3.16	0.45	3.31	<0.05
Fe	603.98	87.63	633.52	68.13	1.199	<0.05
Ca	35.23	8.45	32.74	5.24	1.82	>0.05
Mg	69.95	12.47	62.73	17.04	2.56	<0.05
Cu/Zn	0.46	0.05	0.6	0.17	2.17	<0.05

表 15-9-17 哈萨克族食管癌患者发中元素测定结果（μg/g）[142]

元素	正常组（n=51）		患者组（n=48）		t	P
	X̄	SD	X̄	SD		
Zn	148.29	54.5	127.35	41.68	2.14	<0.05
Cu	5.57	2.21	6.52	2.01	1.85	>0.05
Fe	25.71	6.15	37.24	8.28	7.89	<0.01
Ca	1 088.61	542.67	1142.9	571.65	0.48	>0.05
Mg	146.22	67.12	138.39	48.03	0.66	>0.05
Mn	5.47	1.17	6.12	1.48	2.43	<0.05
Cu/Zn	0.04	0.04	0.05	0.05	1.1	>0.05

表 15-9-18 高发区鼻咽癌与健康人头发、血液微量元素含量比较[143]

元素	头发				P	血液				P
	NPC 60 例		健康人 54 例			NPC 60 例		平均值	标准差	
	平均值	标准差	平均值	标准差		平均值	标准差			
Se	341.05	18.95	702.86	35.26	<0.01	69.34	6.78	158.82	5.24	<0.01
Cr	533.42	24.64	346.23	16.56	<0.01	59.06	2.02	36.71	1.34	<0.01
Mo	107.56	4.14	196.40	5.26	<0.01	22.76	1.40	44.06	1.44	<0.01
Ni	648.9	25.86	375.39	15.81	<0.01	60.93	2.18	35.97	1.38	<0.01
Cd	178.89	4.60	99.23	4.97	<0.01	5.84	0.33	2.93	0.17	<0.01
Cu	5.38	0.12	8.10	0.35	<0.01	0.56	0.03	0.79	0.04	<0.01
Fe	4.74	0.83	23.52	1.27	>0.05	378.59	8.21	391.36	6.53	>0.05
Zn	91.18	3.96	127.79	4.70	<0.01	4.33	0.16	4.39	0.16	>0.05

表 15-9-19 喉癌与健康人血清元素含量比较[144]

元素	均数±标准差		P
	喉癌组（n=19）	正常组（n=39）	
Cu	80.3±1.70	74.8±26.9	>0.05
Zn	83.0±19.4	78.3±23.2	>0.05
Se	87.8±27.5	101.5±17.2	<0.05

表 15-9-20　食管癌病人及食管癌高发、低发地区健康人发微量元素水平（μg/g）[145]

元素	病人		高发区健康人		低发区健康人	
	n	M ± SD	n	M ± SD	n	M ± SD
Cu	39	8.02 ± 2.63*	44	11.31 ± 3.06	35	10.13 ± 2.48
Zn	39	114.28 ± 23.51*	43	142.94 ± 85.10	36	130.16 ± 53.38
Fe	39	27.28 ± 8.93**	44	41.04 ± 21.04***	36	30.75 ± 10.14
Mn	39	1.81 ± 1.17*	44	3.24 ± 2.86***	36	6.97 ± 4.72
Co	39	0.29 ± 0.28*	44	1.54 ± 0.54***	35	0.87 ± 0.28
Ni	39	0.82 ± 0.44*	43	1.40 ± 0.41***	35	1.02 ± 0.44
Cd	39	0.91 ± 0.28*	44	0.61 ± 0.55	35	0.73 ± 0.50
Mg	39	140.97 ± 93.10	43	147.0 ± 74.50	35	152.27 ± 150.80

注：* 与高发、低发地区健康人比较 $P<0.05$；** 与高发地区健康人比较 $P<0.05$；*** 与低发地区健康人比较 $P<0.01$。

表 15-9-21　41～60 岁正常人、食管上表皮重度增生患者与食管癌患者发中微量元素含量[146]

元素	正常人	重度增生患者	P	食管癌患者	P
Si	256 ± 93.9	322 ± 293	<0.01	379 ± 192	<0.01
Cr	<0.12	0.21 ± 0.27	<0.01	0.25 ± 0.24	<0.01
Ca	1 690 ± 692	1 226 ± 418	<0.01	1 060 ± 382	<0.01
Ni	1.68 ± 0.94	1.16 ± 0.79	<0.01	0.52 ± 0.36	<0.01
P	597 ± 203	529 ± 194	<0.01	521 ± 224	<0.05
S	3 636 + 159	1 529 ± 567	<0.01	1 773 ± 913	<0.01
Mn	1.82 ± 0.9	0.99 ± 0.57	<0.01	1.16 ± 0.6	<0.01
Fe	16.0 ± 6.0	18.1 ± 6.1	<0.01	12.3 ± 2.7	<0.01
Zn	200 ± 44.7	216 ± 41.1	<0.01	213.3 ± 32.5	>0.05
Cu	14.9 ± 5.0	15.0 ± 5.1	>0.05	12.8 ± 1.6	<0.01
Pb	12.3 ± 10.0	13.2 ± 2.9	>0.05	8.6 ± 9.6	<0.05
Sr	7.9 ± 3.7	7.67 ± 3.54	>0.05	10.0 ± 4.1	<0.01

注：单位 μg/g。

表 15-9-22　食管癌病人血清微量元素变化（M ± SD，μg/mL）[147]

分组	铜	锌	硒
食管贲门癌	1.306 ± 0.378*（n = 93）	0.961 ± 0.256*（n = 93）	0.040 ± 0.017*（n = 91）
食管上皮细胞重度增生	1.190 ± 0.255（n = 53）	0.986 ± 0.234*（n = 53）	0.062 ± 0.021*（n = 53）
健康者	1.117 ± 0.250（n = 57）	1.178 ± 0.354（n = 57）	0.095 ± 0.055（n = 42）

注：和健康者比较，* $P<0.01$。

表 15-9-23　鼻咽癌病人与健康人血清硒和发硒含量（M±SD，μg/g）[148]

分组	n	含量(范围)	显著性检验	分组	n	含量(范围)	显著性检验
血清硒				发硒			
病人	50	0.084±0.016(0.042～0.124)		病人	54	0.433±0.070(0.292～0.565)	
男	29	0.090±0.014(0.057～0.124)		男	31	0.463±0.053(0.342～0.565)	
女	21	0.067±0.015(0.042～0.124)	U=2.65	女	23	0.416±0.081(0.292～0.539)	U=2.00
健康人	56	0.096±0.029(0.060～0.260)	P<0.01	健康人	53	0.466±0.069(0.343～0.637)	P<0.05
男	29	0.098±0.037(0.060～0.260)		男	33	0.470±0.064(0.343～0.628)	
女	27	0.094±0.018(0.069～0.137)		女	20	0.463±0.072(0.368～0.637)	

表 15-9-24　喉癌前期患者与扁平上皮喉癌患者的红细胞和血清中的平均镁浓度（M±SD，mg/dL）[149]

组别	例数	平均年龄	红细胞中的平均镁浓度	血清中的平均镁浓度
对照组	28	48	5.6±0.4	1.80±0.2
癌前期患者	13	41	5.3±0.25	1.63±0.2
喉癌患者：				
声带切除	11	45	4.9±0.25	1.50±0.20
喉切除	25	58	4.5±0.23	1.40±0.26
喉切除及颈解剖	12	57	4.2±0.39	1.29±0.20
无手术	10	35	3.95±0.50	1.23±0.21

四、肝癌、胰腺癌、胃肠道肿瘤

表 15-9-25　肝癌患者血清元素含量（M±SD，μg/mL）[27]

元素	正常组（n=120）	肝癌（n=9）	元素	正常组（n=120）	肝癌（n=9）
Ca	115.88±12.84	152.47±4.293***	Cr	0.019±0.006	0.012±0.010**
Mg	21.95±1.40	20.47±4.42*	Ni	0.034±0.013	0.090±0.020***
Cu	1.39±0.17	0.92±0.20***	Sr	0.038±0.013	0.058±0.043***
Zn	1.31±0.15	1.49±0.55*	Mn	0.018±0.008	0.005±0.008***
Fe	1.30±0.12	1.10±0.45***	Pb	0.101±0.018	0.103±0.023

注：和正常组比较，* $P<0.05$，** $P<0.01$，*** $P<0.001$。

表 15-9-26　肝癌病人血清元素水平（M±SD，μg/L）[150]

分组	n	Ca	Zn	Se
肝癌	19	1 483.6±175.9*	757.3±67.8*	55.4±10.3*
对照组	30	855.6±108.0	921.3±71.5	87.2±8.9

注：与对照组比较，* $P<0.01$。

表 15-9-27　肝硬化代偿期及腹水期血清矿物元素含量[151]

	对照组	肝硬化组	肝腹水组		对照组	肝硬化组	肝腹水组
Fe(μmol/L)	40.01±11.42	29.59±14.57*	25.78±7.40*	Mn(μmol/L)	0.27±0.08	0.18±0.09**	0.11±0.04**
Zn(μmol/L)	20.32±2.58	12.67±2.34**	10.22±2.26**	Ca(mmol/L)	2.28±0.25	2.17±0.20	2.07±0.31*
Cu(μmol/L)	18.02±3.74	13.19±2.03**	16.36±6.28	Mg(mmol/L)	0.98±0.13	0.89±0.13	0.87±0.19

注：* $P<0.05$，** $P<0.01$。

表 15-9-28　扶绥肝癌高发区居民全血和头发中微量元素含量（M±SD，μg/g）[152]

元素	全血		头发	
	高发区（$n=31$）	低发区（$n=32$）	高发区（$n=31$）	低发区（$n=32$）
Cu	0.865 4±0.115 9	0.783 9±0.145 8	11.693 2±98.097*	7.931 0±3.074 1
Zn	5.266 5±1.010 3*	5.806 5±0.900 3	101.113 8±27.448	111.671 5±25.829 3
Fe	409.670 6±58.086 0	410.813 5±40.061 3	18.117 4±8.511 7	14.499 5±6.274 5
Cr	0.030 5±0.021 8	0.020 9±0.016 7	0.171 4±0.070 4	0.166 7±0.070 5
Mn	0.029 6±0.020 2	0.028 4±0.023 5	2.349 0±1.388 9	3.010 4±1.873 4
Ni	0.028 4±0.020 9	0.031 2±0.022 0	0.435 9±0.376 1	0.511 2±0.489 3
Mo	0.017 0±0.010 5**	0.024 3±0.086	0.055 8±0.018 5	0.061 9±0.020 0
Se	0.119 0±0.026 9	0.130 0±0.020 5	0.505 3±0.101 9	0.520 8±0.081 5
Cu/Zn	0.176±0.070**	0.137±0.029	0.173±0.258*	0.077±0.042
Cu/Mo	117.802±206.803*	38.150±20.372	230.323±203.469*	140.541±63.728
Se/Cu	0.140±0.040**	0.171±0.040	0.059±0.027*	0.071±0.020
Se/Mo	17.103±25.146*	6.571±3.319	—	—

注：和低发区比较，* $P<0.05$，** $P<0.01$。

表 15-9-29　日本人肝肿瘤组织中的元素含量（M±SE，$n=19$）[153]

元素	湿组织含量（μg/g）		显著性	元素	湿组织含量（μg/g）		显著性
	肝组织	肝肿瘤			肝组织	肝肿瘤	
Co	0.046±0.016	0.023±0.019	$P<0.01$	Rb	2.19±0.70	1.32±0.51	不显著
Se	0.46±0.16	0.34±0.09	$P<0.01$	Br	3.07±1.61	3.51±2.79	不显著
Mn	1.77±0.72	0.63±0.57	$P<0.01$	Fe	205±252	48±30	$P<0.05$
Cu	5.12±5.75	6.29±6.79	不显著	Na	1230±320	1530±670	$P<0.05$
Zn	36.2±19.6	14.0±7.0	$P<0.01$	K	1920±480	2030±1330	不显著
Hg	0.173±0.075	0.069±0.040	$P<0.01$				

注：组织取自 19 例肝细胞瘤病人（尸检）。

表 15-9-30 美国胰腺癌患者血清硒含量（M±SE，μmol/L）[154]

	n	M±SE
胰腺癌患者	22	1.29±0.04*
对照者	44	1.42±0.03

注：与对照者比较，* $P<0.05$。

表 15-9-31 胃癌患者红细胞内铁铜含量（M±SD）[47]

分组	红细胞铁（μg/mL）	红细胞铜（μg/dL）
正常人	1148.8±50.6（40）	102.7±14.8（40）
胃癌患者	864.9±88.4（3）*	147.6±23.1（3）*

注：与正常人比较，* $P<0.005$。括号内数字为受试人数。

表 15-9-32 印度胃肠道恶性肿瘤患者血清中的铜锌水平（M±SD，μg/dL）[155]

分组	n	血清铜	血清锌	铜/锌
对照	123	113.2±18.0	105.3±13.1	1.08±0.22
肿瘤	123	155.3±43.1*	73.0±13.4*	2.14±0.79*

注：1. 和对照组相比，* $P<0.001$。
2. 恶性肿瘤患者包括食管癌（40），胃癌（32）和结肠癌（51）。

表 15-9-33 几个国家结直肠癌患者血清硒含量（M±SD，μg/L）[156]

地区	结直肠癌患者（n）	对照者（n）	地区	结直肠癌患者（n）	对照者（n）
美国（Ohio）	158±20.6（28）	229±35.2（48）	芬兰 1984 年	48.6±3.0（21）	54.3±3.4（8113）
新西兰	32±11（18）	49±10（104）	1987 年	53.4±3.0（29）	55.3±0.5（1110）
日本（Haway）	122.6±19.1（82）	124.9±19.4（6860）	南斯拉夫	46.8±11.2（37）	64.2±11.5（230）
美国（Boston）	114（13）	134（111）			

注：单位换算，μg/L×0.012 66＝μmol/L。

表 15-9-34 胃癌患者血清中 Cu，Zn，Fe，Se 含量（μmol/L）[157]

	Cu	Zn	Fe	Se
胃癌患者	19.20±3.37*	11.45±1.68	13.89±4.07*	1.00±0.28**
健康对照者	14.38±3.01	12.89±1.65	19.01±3.89	2.01±0.17

注：* $P<0.01$；** $P<0.001$。

表 15-9-35 胃癌患者血清中不同形态锌含量（μmol/L）[157]

	锌	结合锌	非结合锌
胃癌组	11.95±1.68	8.06±1.00	2.34±0.22
对照组	12.89±1.69	10.56±1.23	1.89±0.34

* $P<0.001$。

表 15-9-36 胃癌患者血清中铜锌比值[157]

	铜/锌	铜/结合锌	铜/非结合锌
胃癌组	1.65±0.03*	2.40±0.12*	5.21±0.14*
对照组	1.11±0.02	1.16±0.08	7.61±0.18

* $P<0.01$

表 15-9-37　乙型肝炎、肝硬化、肝癌患者血硒浓度（μg/mL）[158]

	例数	血硒 X±S	P		例数	血硒 X±S	P
HBSAg 健康携带者	22	0.140±0.055	<0.01	重型肝炎	20	0.130±0.044	<0.01
急性肝炎	22	0.170±0.099	>0.05	肝硬化	27	0.099±0.062	<0.01
慢性迁延性肝炎	15	0.16±0.047	>0.05	肝癌	12	0.092±0.069	<0.01
慢性活动性肝炎	42	0.135±0.073	<0.01	正常对照	20	0.207±0.079	

五、乳腺癌、前列腺癌、卵巢癌

表 15-9-38　芬兰乳腺癌患者乳腺脂肪组织中锌、铜、镁、硒含量（M 或 M±SD）[159]

	样本例数	平均年龄（岁）	Cu（mg/kg）	Se（μg/kg）	Zn（μg/kg）	Mg（mg/kg）
乳腺癌患者						
Helsinki 医院	43	56	0.31±0.11	39±9	2.6±1.8	14±9.3
Tampere 医院	8	65	0.57±0.39	39±0	3.1±2.9	23±33
对照者						
Helsinki 医院	34	53	0.35±0.31	27±9	2.0±1.3	11±9.1
Joensou 医院	3	51	0.25		1.2	7.0
Jyvaskyla 医院	6	56	0.68±0.58		2.8±1.1	20±15.6

表 15-9-39　乳腺组织、癌旁组织及良性病变组织硒含量与谷胱甘肽过氧化酶活性（M±SD）[160]

组织	n	硒（μg/g 湿重）		GSH-Px　（EU）**		
癌组织（A）	52	0.121 2±0.021 3（0.075 2～0.154 5）		58.41±7.76（40.00～77.14）		
癌旁组织（B）	48*	0.088 7±0.016 9（0.047 5～0.124 5）		52.01±7.84（26.00～70.57）***		
良性病变组织（C）	33	0.090 3±0.010 4（0.667～0.110 0）				
		F	P	对比组	Q	P
				A与B	13.48	<0.01
血硒	54.76	<0.001	B与C	0.45	>0.05	
				A与C	11.42	<0.01

注：*　除去 4 例病理确诊有癌细胞的癌旁组织。

**　规定 100mg 湿重组织在 37℃ 下反应 5min，扣除非酶反应后，使 GSH 浓度降低 1 微克分子为一个酶活性单位（EU）。

***　和癌组织比较，$P<0.01$。

表 15-9-40 乳腺病人血液硒含量及谷胱甘肽过氧化酶活性（M±SE）[160]

组织	n	血硒（μg/g）		血 GSH-Px（EU）		
乳腺癌（A）	52	0.099 9±0.013 0（0.070 1～0.132 0）		69.96±6.69（56.00～87.00）		
乳腺良性病变（B）	33	0.117 8±0.019 0（0.082 6±0.211 9）		80.23±6.50（64.36～96.43）		
健康人（C）	55	0.113 0±0.013 6（0.084 7～0.146 8）		82.61±6.34（60.43～90.07）		
		F	*P*	对比组	*Q*	*P*
血硒		17.54	<0.001	A 与 B	5.21	<0.01
				B 与 C	1.93	>0.05
				A 与 C	8.19	<0.01

注：规定每 8μL 全血、在 37℃反应 5min，扣除非酶反应后，使 GSH 浓度降低（1μmol/L）为 1 个酶活性单位（EU）。

表 15-9-41 早期乳腺癌患者与对照组血清 Cu，Zn 含量及 Cu/Zn 比值（$\bar{X}$±SD）[161]

组别	例数	Cu（mg/L）	Zn（mg/L）	Cu/Zn
乳腺癌组	54	1.27±0.31*	0.89±0.24*	1.48±0.38**
对照组	35	1.07±0.25	1.09±0.13	1.02±0.28

注：两组比较，* $P<0.05$，** $P<0.01$。

表 15-9-42 不同病期乳腺癌患者血清 Cu，Zn 含量及 Cu/Zn 比值（$\bar{X}$±SD）[161]

组别	例数	Cu（mg/L）	Zn（mg/L）	Cu/Zn
腑淋巴结无转移	30	1.21±0.33*	0.91±0.22	1.34±0.39*△
腋淋巴结转移	45	1.32±0.31	0.86±0.23	1.60±0.48△
远处脏器转移	30	1.36±0.37*	0.81±0.19	1.83±0.56*△

注：三组相互比较 * $P<0.01$，△$P<0.05$。

表 15-9-43 远处脏器转移前后乳腺癌患者血清 Cu，Zn 含量及 Cu/Zn 比值（$\bar{X}$±SD）[161]

组别	例数	Cu（mg/L）	Zn（mg/L）	Cu/Zn
转移前	20	1.25±0.24*	0.94±0.26	1.39±0.34**
转移后	20	1.45±0.35*	0.78±0.17	1.99±0.54**

注：两组比较，* $P<0.05$，** $P<0.01$。

表 15-9-44 单一脏器转移与多脏器转移乳腺癌患者血清 Cu，Zn 含量及 Cu/Zn 比值（$\bar{X}$±SD）[161]

组别	例数	Cu（mg/L）	Zn（mg/L）	Cu/Zn
单一脏器转移	19	1.41±0.39	0.79±0.22	1.89±0.59*
多脏器转移	11	1.32±0.32	0.83±0.19	1.71±0.48*

注：两组比较，* $P<0.05$。

表 15-9-45　消化道癌与乳腺癌患者癌肿术后血清 Cu，Zn 检测结果（$\bar{X} \pm SD$，μg/dL）[162]

组别	例数	Cu	P^*	Zn	P^*
正常对照组	72	93.77±12.86		95.50±13.85	
术后无复发	47	107.37±22.17	>0.05	90.32±20.93	>0.05
术后复发	27	159.78±29.11	<0.001	78.79±25.13	<0.001

* 与正常组比较。

表 15-9-46　30 例乳腺癌病人体内微量元素水平[163]

元素	正常人（$n=3$）		患者（$n=30$）		变化值（%）
	范围	$\bar{X} \pm SD$	范围	$\bar{X} \pm SD$	
As（ng/g）	5～61	19.1±14.6	5～91	20.6±18.5	+7.8
Br（μg/g）	2.3～53.6	17.3±11.7	6.1～69.8	18.7+13.7	+8.1
Cl（mg/g）	0.35～8.20	2.16±1.96	0.58～9.80	2.75±2.59	+27.3
Co（μg/g）	0.13～0.32	0.21±0.08	0.09～0.29	0.22±0.07	+3.8
Cr（μg/g）	0.25～5.03	1.73±1.55	0.25～4.48	1.21±1.29	−30.1
Cs（μg/g）	0.11～4.7	1.35±1.16	0.15～5.4	1.70±1.29	+25.9
Cu（μg/g）	0.76～97.0	16.5±15.9	11.1～82.0	26.0±24.1	+58.2
Fe（μg/g）	20～552	99.9±136.6	18～337	69.1±74.2	−30.8
Hg（ng/g）	8.8～77.8	40.9±8.5	7.8～68.0	53.4±7.9	+30.6
K（mg/g）	0.10～3.10	0.98±0.98	0.26～4.40	1.78±1.34	+81.6
Mg（mg/g）	0.35～1.70	1.01±0.37	0.37～2.14	1.04±0.49	+3.0
Mn（μg/g）	0.23～1.32	0.57±0.25	0.34～0.79	0.51±0.11	−12.8
Na（mg/g）	0.89～6.18	2.04±1.55	1.38～7.83	3.03±1.63	+48.5
P（mg/g）	1.00～8.24	2.86±1.60	1.31～8.63	4.13±1.53	+44.4
Rb（μg/g）	0.1～13.3	6.3±4.8	0.3～20.4	8.1±6.6	+28.6
Sb（ng/g）	1.5～12.0	5.8±3.4	2.5～11.0	6.8±3.8	+17.2
Sc（ng/g）	1～8	4.5±2.4	3～19	7.5±4.4	+66.7
Se（μg/g）	0.1～1.08	0.57±0.28	0.3～1.73	1.11±0.47	+94.7
Sr（μg/g）	0.06～0.30	0.18±0.08	0.06～0.33	0.22±0.09	+18.1
Zn（μg/g）	10.0～144	40.1±15.3	28.2～132	55.8±26.3	+39.2

注："+"表示提高，"−"表示下降。

表 15-9-47　乳腺癌患者发及血浆中硒、锌、铜水平[140]

	病人		对照		P
	$\overline{X}$	SD	$\overline{X}$	SD	
头发					
Se（ng/g）	215.20	112.50	338.30	151.95	0.001
Zn（μg/g）	162.30	27.20	156.32	30.07	ns
Cu（μg/g）	13.50	8.39	13.83	4.77	ns
血浆					
Se（μg/L）	71.81	18.12	75.06	16.58	ns
Zn（μg/dL）	86.43	23.46	74.03	24.22	ns
Cu（μg/dL）	119.15	19.76	110.39	15.60	ns

表 15-9-48　乳腺癌及健康人血清铜、锌、Cu/Zn 比例[164]

乳腺癌例数	血清铜(μg/mL)	血清锌(μg/mL)	Cu/Zn	乳腺癌例数	血清铜(μg/mL)	血清锌(μg/mL)	Cu/Zn
≤50 岁（11）	2.304±0.265	0.490±0.155	5.050±0.764	完全缓解（12）	2.195±0.359	0.437±0.112	5.244±1.089
>50 岁（20）	2.267±0.437	0.474±0.108	4.966±0.764	二期（6）	2.227±0.444	0.441±0.125	5.201±0.693
更年期前（12）	2.247±0.323	0.451±0.143	5.205±0.702	三期（16）	2.039±0.313	0.499±0.110	4.223±0.806
更年期后（18）	2.295±0.428	0.487±0.111	4.891±1.340	四期（18）	2.381±0.368	0.496±0.125	5.026±0.796
发病期（14）	2.416±0.336	0.548±0.72	4.548±1.226	总数（31）	2.284±0.380	0.479±0.130	4.996±0.962
部分缓解（5）	2.129±0.336	0.391±0.72	5.654±1.226	对照（35）	1.224±0.158	1.355±0.289	0.940±0.232

表 15-9-49　乳腺癌、癌旁和正常组织中 8 种元素含量比较（$\overline{X}$±SE）（μg/g 干重）[165]

组别		Zn	Cu	Fe	Ca	Mg	Mn	Ni	Co	Cu/Zn
A 乳腺癌		69.69±0.38	5.01±0.51	123.37±9.511	478.39±139.66	359.44±21.19	3.04±0.19	2.8±0.3	3.84±0.29	0.096±0.017
B 癌旁		40.54±2.2	2.8±0.17	53.17±5.03	859.64±100.63	185.85±11.88	1.9±0.15	2.43±0.37	2.55±0.17	0.071±0.001
C 正常		36.54±2.61	2.19±0.16	66.54±8.6	494±41.98	155.84±8.35	1.57±0.25	2.01±0.55	1.74±0.19	0.069±0.007
P	A 与 B	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.001	>0.05	<0.01	>0.05
P	A 与 C	<0.01	<0.01	<0.000 1	<0.01	<0.01	<0.01	>0.05	<0.01	>0.05
P	B 与 C	>0.2	<0.01	>0.05	<0.05	<0.05	>0.05	>0.05	<0.01	>0.05
变化率（%）	A 与 B	71.9	78.93	132	72	93.4	60	15.23	50.6	35.21
	A 与 C	90.72	128.77	85.4	199.27	130.65	93.63	39.3	120.7	39.13
	B 与 C	10.95	27.85	-20	74	19.26	21	20.9	46.55	2.9

表 15-9-50　意大利卵巢肿瘤病人血清微量元素和 CA-125 水平（M ± SE）[166]

元素/抗体	对照组（n = 13）	肿瘤病人	
		良性（n = 9）	恶性（n = 17）
Cr（μg/mL）	0.24 ± 0.01	0.09 ± 0.01***	0.10 ± 0.02***
Mn（μg/mL）	0.18 ± 0.03	0.11 ± 0.02	1.17 ± 0.08
Fe（μg/mL）	10.2 ± 1.7	7.6 ± 0.9	5.9 ± 0.5**
Ni（μg/mL）	0.15 ± 0.05	0.10 ± 0.02	0.27 ± 0.12
Cu（μg/mL）	1.45 ± 0.10	1.75 ± 0.15	1.81 ± 0.09*
Zn（μg/mL）	1.69 ± 0.15	2.45 ± 0.28*	2.09 ± 0.09*
Br（μg/mL）	3.4 ± 0.3	4.1 ± 0.5	4.2 ± 0.4
CA-125（μg/mL）	12.5 ± 1.1	82 ± 58	141 ± 43*

注：1. 和对照组比较，* $P<0.05$，** $P<0.01$，*** $P<0.001$。

2.CA-125（肿瘤相关抗原）是在体腔上皮的某些派生物中表达的一种物质，常用于监测卵巢肿瘤。

表 15-9-51　前列腺病人腺体和血清中的铜、锌含量（M ± SD）[167]

分组（n）	前列腺（mg/g）		血清（μg/dL）	
	Zn	Cu	Zn	Cu
良性前列腺肥大（25）	0.725 ± 0.172***	0.015 ± 0.008**	100.5 ± 12.5	155.3 ± 29.7
慢性前列腺炎（25）	0.590 ± 0.248*	0.015 ± 0.007**	98.3 ± 10.2	146.7 ± 18.3
前列腺癌（25）	0.338 ± 0.187*	0.013 ± 0.007	95.6 ± 9.9	162.7 ± 17.8
正常前列腺（25）	0.462 ± 0.110	0.010 ± 0.004		

注：和正常组织比较，* $P<0.05$，** $P<0.01$，*** $P<0.001$。

表 15-9-52　不同病理条件下前列腺组织的铁和镁含量（M ± SD，μg/g）

元素	报道时间	增　生	炎　症	腺　癌	正　常	方法
Mg	1963				16 000 ± 3 900 （n = 40）	电弧光谱
	1967	312 ± 10.8（湿） （n = 10）		18.7 ± 1（湿） （n = 10）	190 ± 1（湿）组织化学 （n = 10）	原子吸收
	1970				280 ± 90（湿） （n = 4）	原子吸收
	1983	1 016 ± 282 （n = 43）		981 ± 304 （n = 12）	899 ± 279 （n = 8）	原子吸收
	1987	539—1490				X 射线微分析
	1989	556 ± 130 （n = 25）	685 ± 138 （n = 25）	361 ± 170 （n = 25）	742 ± 80 （n = 25）	原子吸收
Fe	1963				3 200 ± 360 （n = 39）	电弧光谱
	1970				59.97 ± 20.4（湿） （n = 4）	原子吸收
	1989	150 ± 44 （n = 25）	263 ± 138 （n = 25）	201 ± 54 （n = 25）	126 ± 23 （n = 25）	原子吸收

表 15-9-53　不同病理条件下前列腺组织的锌含量（μg/g）[167]

报道时间	增生	炎症	腺癌	正常	方法
1991			—	490～530	组化
1952	722（268～1 860）	190	859（65～399*）	598～1265	组化
1956	486（30～884）	470（201～665）	273（65～915）	744（206～2315）	Vallee 法
1960	—	158～1104	162～824	116～2160	Vallee 法
1963	—	—	—	9 200±6 100	光谱法
1964	2 300	—	170～285	520	荧光法
1967	760±13（湿）**	—	46±1.2（湿）	211±9.4（湿）	组化
1970	—	—	—	73±90（湿）	AAS
1972	—	—	—	0.303～2.87%（灰）	荧光法
1976	452±78	—	171±29	447±79	AAS
1980	710（140～1 880）	230（80～360）	440（80～1 280）	600	AAS
1983	826±418	—	328±149	974±440	AAS
1985	476（242～698）	—	180（158～212）	378（242～482）	AAS
1985	774±524	—	147±103	348±269	AAS
1987	1177±485	—	440±216	488±190	AAS
1987	824～1 078	—	—	470～725	荧光法
1989	490～1 062	240～992	115～840	304～703	AAS

注：*原文可能有误；**括号内系样品状态；AAS—原子吸收分光光度法。

六、其　　它

表 15-9-54　恶性肿瘤病人指甲中微量元素含量（M±SD，ng/g）[169]

元素	男性		女性	
	恶性肿瘤（$n=15$）	正常人（$n=29$）	恶性肿瘤（$n=1$）	正常人（$n=9$）
K	646.9±287.7***	1 239.3±635.9	583.2±286.6	704.4±232.3
Ca	2 722±956**	1 985±745	2 953±901**	3 364±1 021
Cr	10.82±5.98	11.13±4.52	11.75±6.56	12.44±4.83
Mn	10.54±5.81	7.95±4.11	10.73±5.22	9.89±3.88
Fe	134.2±85.2	130.9±67.2	150.2±58.4	152.4±70.0
Ni	5.93±2.53*	8.74±6.32	5.94±3.34	8.24±5.94
Cu	15.77±9.13	14.44±8.07	8.80±2.91	10.79±4.20
Zn	120.04±45.51**	88.79±36.09	104.20±22.19	107.16±19.32
Pb	7.70±3.55	6.38±3.06	5.87±2.50	7.00±2.70
Sr	8.09±2.56	7.74±1.90	10.78±7.05	8.35±2.65

注：和同性正常人比较，* $P<0.05$，** $P<0.01$。

表 15-9-55 肿瘤患者血清硒含量 (M±SD，μg/mL)[170]

分组	n	含量	
肝癌	33	0.086±0.007**	(0.07～0.096)
其它肿瘤*	25	0.086±0.006**	(0.076～0.098)
正常对照	20	0.095±0.008	(0.08～0.11)

注：*其它肿瘤包括乳腺癌 8 例，胃癌 3 例，乙状结肠癌 2 例，鼻咽癌 2 例，上颌腺癌 2 例，皮肤癌 2 例，喉癌、舌癌、甲状腺癌、卵巢癌、脑胶质瘤、粒细胞白血病各 1 例。

**和对照组比较，$P<0.001$。

表 15-9-56 日本恶性肿瘤患者血清硒和谷胱甘肽过氧化物酶水平 (M±SD)[60]

分组	硒含量 (μg/L)	谷胱甘肽过氧化物酶活性 (U/L)
恶性肿瘤组	99.1±22.6* ($n=51$)	291.2±65.5* ($n=18$)
健康人组	144.9±31.1 ($n=51$)	433.5±87.1 ($n=36$)

注：和健康对照比较，*$P<0.01$。

表 15-9-57 日本肿瘤病人尿硒浓度 (M±SD)[35]

	健康对照 ($n=21$)	癌患者 ($n=23$)
μg/L	58±26	26±11
μg/g 肌酐	60±25	34±15

表 15-9-58 法国恶病质患者的血清硒水平 (M±SD)[171]

分组	n	男/女	血清硒 (ng/mL)	显著性
对照	50	15/35	80±30	
恶病质	46	26/20	59±24	$P<0.005$

表 15-9-59 不同肿瘤病人血清及瘤组织中的元素含量 (M±SD)[172]

元素	血清 (μg/mL)			瘤组织 (μg/g)	
	对照组 ($n=10$)	恶性瘤组 ($n=32$)	良性瘤组 ($n=13$)	恶性组 ($n=31$)	良性组 ($n=12$)
Zn	1.39±0.65	1.19±0.79	2.14±1.71	87.00±30.80	57.37±31.92*
Cu	0.97±0.18*	1.73±0.78	0.95±0.28*	7.43 ±6.95	7.24 ±5.45
Fe	1.12±0.47	0.89±0.81	1.26±1.15	82.56±35.17	113.67±62.54
Cu/Zn	0.84±0.36*	2.08±1.41	0.74±0.52*	0.12±0.10	0.14±0.08

注：和恶性瘤组比较，*$P<0.05$。

表 15-9-60 荷兰患恶性疾病儿童血、尿、毛发及脑脊液中锌含量 (M±SD)[173]

锌含量	病人			健康人
	基准值	治疗期间	维持期	
血清 (μmol/L)	11.1±2.0 (12)	10.4±2.3 (12)*	11.5±1.8 (12)	11.9±2.5 (12)
尿(μmol/L 肌酸酐)	3.7±3.5 (14)	5.3±2.8 (11)*	1.4±0.7 (14)	1.5±0.6 (14)
发 (μmol/g)	2.4±0.7 (15)*	2.6±0.8 (15)**	2.3±0.7 (15)	1.9±0.5 (15)
脑脊液 (μmol/L)	0.05±0.04 (47)	0.04±0.02 (40)	0.04±0.02 (26)	0.04±0.01 (11)

注：1. 恶性疾病主要包括急性淋巴细胞性白血病、成髓细胞性白血病、非何杰金氏淋巴瘤。

2. 括号内为样本例数。

3. 与健康人比较，*$P<0.01$，**$P<0.001$。

表 15-9-61　59 例白血病患者头发微量元素测定值（M ± SD，μg/g）[174]

元素	对照组(n = 75)	急性粒细胞白血病(n = 17)	急性单核细胞白血病(n = 6)	急性淋巴细胞白血病(n = 23)	慢性粒细胞白血病(n = 10)	慢性淋巴细胞白血病(n = 3)
Zn	118.24 ± 40.22	135.86 ± 62.13	149.84 ± 34.15	136.22 ± 47.16	62.01 ± 75.79**	157.25 ± 46.25
Cu	9.89 ± 6.86	7.42 ± 1.80	8.70 ± 1.56	7.99 ± 2.41	8.09 ± 1.87	6.79 ± 1.00
Se	0.62 ± 0.45	0.34 ± 0.46*	0.15 ± 0.12**	0.20 ± 0.18***	0.20 ± 0.14**	0.10 ± 0.02*
Mn	10.87 ± 8.83	43.26 ± 32.63***	48.27 ± 39.63***	23.99 ± 16.73***	13.00 ± 9.57	8.62 ± 5.80
Mg	108.12 ± 78.18	64.08 ± 43.33**	125.00 ± 63.64	76.25 ± 50.94*	59.24 ± 22.59*	60.60 ± 24.94*
Mo	0.94 ± 0.80	0.29 ± 0.18**	0.19 ± 0.12*	0.25 ± 0.17***	0.23 ± 0.19**	0.11 ± 0.05*
Ni	0.34 ± 0.42	0.28 ± 0.27	0.36 ± 0.46	0.55 ± 0.75	1.11 ± 0.95***	0.33 ± 0.20
Co	0.08 ± 0.19	0.08 ± 0.12	0.13 ± 0.14	0.18 ± 0.42	0.16 ± 0.27	0.03 ± 0.01
Li	0.65 ± 1.17	0.10 ± 0.15*	0.08 ± 0.10	0.13 ± 0.16	0.17 ± 0.19*	0.08 ± 0.14
Fe	39.78 ± 33.33	41.02 ± 19.86	28.28 ± 11.39	32.58 ± 20.16	46.74 ± 25.52	44.87 ± 26.89

注：与对照组比，* $P<0.05$，** $P<0.01$，*** $P<0.001$。

表 15-9-62　甲状腺肿瘤患者血清微量元素[175]

元素	病人 50 例	对照 50 例		病人 50 例	对照 50 例
Zn	1.09 ± 0.24	0.82 ± 0.18	Mn	0.016 ± 0.012	0.015 ± 0.015
Cu	1.08 ± 0.24	0.74 ± 0.19	Mg	20.67 ± 1.77	22.34 ± 2.67
Fe	1.82 ± 0.85	1.93 ± 1.62	Sr	0.047 ± 0.012	0.037 ± 0.009

表 15-9-63　癌症病人及健康人血浆红细胞中元素浓度[176]

元素	红血球		血清	
	病人 $\bar{X} \pm SD$	对照 $\bar{X} \pm SD$	病人 $\bar{X} \pm SD$	对照 $\bar{X} \pm SD$
Br	2.12 ± 0.60	1.63 ± 0.49	3.83 ± 1.60	2.48 ± 1.03
K	4 287.8 ± 417.8	2 946.2 ± 434.2	292.6 ± 64.6	230.4 ± 94.6
Fe	868.2 ± 96.1	917.9 ± 137.0	1.37 ± 0.94	2.55 ± 0.66
Zn	11.6 ± 2.2	9.4 ± 2.1	0.51 ± 0.10	0.72 ± 0.19
Ca	34.3 ± 10.1	29.6 ± 14.0	128.7 ± 10.4	111.3 ± 50.2
Cu	2.08 ± 1.68	1.32 ± 0.40	1.56 ± 0.27	1.16 ± 0.52
S	ND	ND	1 581.4 ± 697.3	911.4 ± 422.2

第十节　地　方　病

一、克　山　病

表 15-10-1　不同地区成年居民硒摄入量及组织硒含量（M ± SD）[177]

	低硒区	中硒区	高硒区
摄入量（μg/dL）	66.3（n = 102）	196.4（n = 158）	1 338.4（n = 119）
摄入量比值	1	3	20
全血硒（μg/mL）	0.16 ± 0.00（n = 62）	0.35 ± 0.02（n = 106）	1.51 ± 0.05（n = 100）
发硒（μg/g）	0.69 ± 0.05（n = 57）	3.76 ± 0.44（n = 68）	1.416 ± 1.04（n = 65）
指甲硒（μg/g）	0.69 ± 0.02（n = 45）	3.97 ± 0.53（n = 84）	19.37 ± 2.17（n = 76）
趾甲硒（μg/g）	0.71 ± 0.03（n = 18）	2.72 ± 0.33（n = 66）	12.84 ± 1.05（n = 33）
尿硒（μg/日）	26.1 ± 10.3（n = 22）		566.4 ± 45.0（n = 28）

表 15-10-2　不同病人血清中元素含量（M ± SD，μg/g）[178]

元素	健康人		克山病		心肌炎		扩张型心肌病	
	n	含量	n	含量	n	含量	n	含量
Cu	34	0.99 ± 0.16	64	1.45* ± 0.40	39	1.03 ± 0.24	26	1.32* ± 0.27
Zn	34	1.26 ± 0.30	63	1.36 ± 0.36	39	0.71* ± 0.53	26	1.36 ± 0.26
Zn/Cu	34	1.34 ± 0.37	63	1.01* ± 0.38	39	1.74* ± 0.68	26	1.48 ± 2.14
Co	34	4.48 ± 1.26	63	4.98 ± 2.05	39	4.19 ± 1.73	26	3.76 ± 2.36
Cr	34	59.0 ± 13.0	63	24.6* ± 9.7	39	22.2* ± 10.8	26	24.6* ± 32.5
Ni	34	25.6 ± 5.6	63	31.7* ± 7.6	39	34.2* ± 10.9	26	23.7 ± 12.5
Se	34	187.2 ± 67.1	63	110.2* ± 33.1	39	109.0* ± 46.6	26	109.0* ± 47.9
Ca	34	133.1 ± 27.0	63	104.5* ± 22.0	39	42.9 ± 31.2	26	157.7* ± 32.9
Mg	34	24.6 ± 5.4	63	23.0 ± 4.0	39	26.3 ± 4.4	26	22.4 ± 5.6

注：和健康人比较，* $P<0.01$。

表 15-10-3　健康人与克山病人血清中 7 种元素含量比较（M ± SD）[179]

元素	健康人		潜在型		慢Ⅱ		慢Ⅲ		慢Ⅳ	
	n	含量	n	含量	n	含量	n	含量	n	含量
Cu(μg/g)	(34)	0.99 ± 0.16	(34)	1.28 ± 0.24**	(36)	1.67 ± 0.34**	(28)	1.55 ± 0.44**	(18)	1.83 ± 0.50**
Zn(μg/g)	(34)	1.26 ± 0.30	(34)	1.28 ± 0.19	(35)	1.06 ± 0.36	(28)	1.32 ± 0.37	(18)	1.38 ± 0.29
Zn/Cu	(34)	1.33 ± 0.37	(34)	0.98 ± 0.25**	(35)	1.06 ± 0.36**	(28)	0.96 ± 0.39**	(18)	0.80 ± 0.25**
Co(ng/g)	(34)	4.48 ± 1.25	(34)	4.35 ± 1.17	(36)	4.05 ± 1.15	(28)	6.20 ± 2.35**	(17)	5.52 ± 2.24**
Cr(ng/g)	(34)	59.0 ± 13.7	(34)	37.2 ± 7.9**	(34)	61.4 ± 6.0**	(27)	16.0 ± 5.7**	(17)	20.3 ± 4.8**
Ni(ng/g)	(34)	25.5 ± 5.6	(34)	24.8 ± 7.4	(36)	62.1 ± 4.8**	(27)	61.1 ± 10.2*	(17)	35.6 ± 16.6**
Ca(μg/g)	(34)	133.1 ± 26.7	(34)	10.4 ± 23.9**	(36)	106.5 ± 21.7**	(27)	101.9 ± 22.4	(17)	102.3 ± 21.8**
Mg(μg/g)	(34)	24.6 ± 5.4	(34)	22.7 ± 2.6	(36)	22.4 ± 2.8*	(27)	23.7 ± 5.1	(17)	23.1 ± 5.0

注：1. * $P<0.05$；** $P<0.01$。

2. 克山病诊断分级，按照 1980 年全国克山病会议规定标准。

表 15-10-4 克山病儿及对照儿童的红细胞及血浆硒含量（μg/mL）[180]

分组（n）	年龄	红细胞		血 浆	
		M±SE	P	M±SE	P
克山病儿 a（19）	7～15	0.039±0.003	a/b <0.001	0.020±0.002	a/b <0.01
患区对照 b（20）	8～15	0.104±0.015	b/c <0.005	0.016±0.001	b/c <0.001
非病区对照 c（17）	9～12	0.148±0.005	c/a <0.001	0.119±0.003	c/a <0.001

表 15-10-5 克山病病区与非病区儿童及成人全血硒含量（M±SD）[181]

分组	n	全血 Se（μg/mL）	分组	n	全血 Se（μg/mL）
病区：			非病区：		
儿童	80	0.018±0.08*	儿童	110	0.036±0.013
成人	84	0.019±0.016*	成人	25	0.031±0.008

注：和非病区比较，*P<0.001。

表 15-10-6 克山病区及非病区居民体内硒及蛋白质营养状况[182]

项 目	克山病区	非病区（M）	P
发 Se（μg/g）	0.098（n=18）	0.186（n=18）	<0.001
全血 Se（μg/g）	0.017（n=16）	0.033（n=14）	<0.001
全血 GSH-Px 活力*	6.62（n=16）	14.36（n=14）	<0.001
血红蛋白（μg/g）	15.0（n=18）	15.7（n=18）	>0.05
血清蛋白（μg/g）	6.7（n=18）	6.6（n=18）	>0.05
12h 尿 Se（μg）	1.54（n=16）	2.77（n=21）	<0.01

注：*被氧化 NADPH 克分子数/分/毫克血红蛋白。

表 15-10-7 克山病区及非病区儿童的全血 GSH-Px 活力、全血硒和发硒含量的比较（M±SE）[183]

	GSH-Px 活力（单位）	血 Se（μg/g）	发 Se（μg/g）
病区儿童：			
四川冕宁县	60.5±0.7（63）	0.023（16）	0.058±0.003（22）
山东莒县	61.9±2.8（20）	0.026（19）	0.096±0.002（13）
非病区儿童*：			
北京平谷县	77.5±2.1（22）	0.036（22）	0.174±0.011（15）
成都文家公社	73.6±3.1（20）	0.065（11）	0.237±0.008（18）

注：括号内数字为例数。

*非病区儿童各指标均显著高于病区儿童（P<0.01）。

表 15-10-8　克山病病区儿童服亚硒酸钠后的全血 GSH-Px 活力、血硒和发硒水平（M ± SE）[183]

	GSH-Px（单位）	血 Se（μg/g）	发 Se（μg/g）
未服硒儿童	60.5 ± 0.7（63）	0.023（16）	0.058 ± 0.003（22）
服硒儿童*	76.1 ± 1.1**（58）	0.050（5）	0.233 ± 0.009**（21）

注：*服亚硒酸钠量：1～5 周岁 0.5mg/周，6～9 周岁 1.0mg/周，1～2 年。
**与未服硒儿童比较 $P<0.001$。

表 15-10-9　四川省不同硒水平地区儿童红血球中铷的含量（M ± SD）[184]

地区	GSH-Px 活力（μmolNADPH 被氧化/分/gHb）	发病情况	铷含量（μg/干重）	<MDL 样品数
德昌	8.6 ± 1.20（$n=41$）	克山病流行	15.9 ± 1.2（$n=28$）	0
冕宁	18.63 ± 1.44（$n=33$）	补硒的老病区	5.7 ± 1.3（$n=19$）	2
南部	13.39 ± 0.84（$n=33$）	正常	4.9 ± 2.0（$n=24$）	10
广汉	27.92 ± 2.57（$n=35$）	正常	5.5 ± 1.3（$n=25$）	3

注：MDL 为铷含量最低检测限（2～4μg/g）。
*儿童年龄为 6～10 岁。

表 15-10-10　云南克山病患儿红细胞、血浆及头发内锰含量[185]

	红细胞（μg/g，干）		血浆（μg/mL）		头发（μg/g）	
	正常人	病人	正常人	病人	正常人	病人
例数	35	38	33	36	29	27
几何均值	0.59	1.22	0.13	0.16	2.57	8.76
几何标准差	1.53	1.93	1.73	1.46	2.36	2.02
t		5.58		2.49	5.77	
P		<0.001		<0.02	<0.001	

注：*受试儿童平均年龄约 10 岁。

表 15-10-11　不同病人尿中元素含量（M ± SD，μg/g）[178]

元素	健康人		克山病		心肌炎		扩张型心肌病	
	n	含量	n	含量	n	含量	n	含量
Cu	34	0.08 ± 0.06	64	0.07 ± 0.22	40	0.10 ± 0.06*	26	0.13 ± 0.03**
Zn	34	0.87 ± 0.17	64	1.33 ± 0.56**	40	1.02 ± 0.38*	26	1.36 ± 0.56**
Co	34	2.85 ± 0.96	64	3.87 ± 1.68**	40	3.17 ± 1.20	26	3.90 ± 1.66**
Cr	34	8.42 ± 10.80	63	3.30 ± 1.54**	40	20.95 ± 12.58**	26	10.56 ± 2.93
Ni	34	0.34 ± 0.06	64	0.26 ± 0.08**	40	0.35 ± 0.13	26	0.36 ± 0.14
Se	34	15.2 ± 4.9	64	5.6 ± 2.7**	40	6.1 ± 3.2**	26	6.3 ± 2.8**
Ca	34	7.4 ± 4.9	64	28.0 ± 11.7**	40	183.3 ± 11.4**	26	23.9 ± 9.9**
Mg	34	153.6 ± 95.2	64	312.7 ± 110.7**	40	354.5 ± 174.2**	26	276.1 ± 122.5

注：和健康人比较，* $P<0.05$，** $P<0.01$。

表 15-10-12　健康人与克山病人尿中 7 种元素含量比较（M ± SD）[179]

	健康人		潜在型		慢Ⅱ		慢Ⅲ		慢Ⅳ	
	n	含量	*n*	含量	*n*	含量	*n*	含量	*n*	含量
Cu(μg/g)	(34)	0.08 ± 0.06	(34)	0.07 ± 0.02	(36)	0.07 ± 0.02	(28)	0.07 ± 0.03	(16)	0.09 ± 0.04
Zn(μg/g)	(34)	0.87 ± 0.17	(34)	1.01 ± 0.15**	(36)	1.17 ± 0.35**	(28)	1.55 ± 0.71**	(16)	2.67 ± 1.04**
Co(ng/g)	(34)	2.85 ± 1.00	(34)	4.02 ± 0.97**	(36)	6.65 ± 1.18**	(28)	4.16 ± 2.15**	(16)	6.72 ± 2.03**
Cr(ng/g)	(34)	8.42 ± 10.79	(34)	2.92 ± 0.78**	(36)	6.68 ± 1.10*	(28)	2.81 ± 1.83**	(16)	6.26 ± 2.34**
Ni(μg/g)	(34)	0.34 ± 0.06	(34)	0.34 ± 0.07	(36)	0.27 ± 0.08**	(28)	0.24 ± 0.08**	(16)	0.20 ± 0.06**
Ca(μg/g)	(34)	7.43 ± 4.88	(34)	24.1 ± 19.3**	(36)	28.0 ± 11.2**	(28)	28 ± 12.7**	(16)	25.2 ± 14.1**
Mg(μg/g)	(34)	156.6 ± 95.2	(34)	626.9 ± 101.7**	(36)	814.7 ± 104.2**	(28)	810 ± 120.4**	(16)	435.3 ± 182.7**

注：1. * $P<0.05$；** $P<0.01$。
　　2. 克山病诊断分级，按照 1980 年全国克山病会议规定标准。

表 15-10-13　不同地区成年居民发硒水平（M ± SD）[186]

地区	硒摄入量（μg/d）	发硒含量（μg/g）	地区	硒摄入量（μg/d）	发硒含量（μg/g）
低硒区	66.3（*n* = 102）	0.69 ± 0.05（*n* = 57）	高硒区	1 333.8（*n* = 149）	14.16 ± 1.04（*n* = 65）
中硒区	196.4（*n* = 158）	3.76 ± 0.44（*n* = 68）			

表 15-10-14　云南克山病区成人和儿童发中元素含量（M ± SD，μg/g）[187]

元素	病区			非病区（健康人）	
	成人（17）	正常儿童（70）	患儿（21）	成人（24）	儿童（80）
Cu	9.57 ± 2.76	8.95 ± 2.76	8.99 ± 2.76	9.63 ± 4.28	9.34 ± 2.93
Zn	160.9 ± 35.3	113.7 ± 42.2++	114.4 ± 32.1++	189.1 ± 31.6	120.9 ± 61.2
Fe	12.38 ± 8.82	22.70 ± 8.76**++	25.27 ± 14.0**++	14.35 ± 10.40	14.58 ± 7.24
Mo	0.066 ± 0.030**	0.121 ± 0.088**+	0.122 ± 0.119**+	0.040 ± 0.017	0.059 ± 0.033
Mn	4.79 ± 2.80**	4.51 ± 4.06**	3.44 ± 2.81*	3.37 ± 1.47	2.94 ± 1.94
	(10)	(32)	(11)	(9)	(44)
女	12.51 ± 5.90**	8.31 ± 3.89*	9.20 ± 4.75*	8.37 ± 5.73	5.73 ± 3.30
	(7)	(38)	(10)	(15)	(36)
Ca 男	1 240 ± 105	670 ± 360	480 ± 130	1 380 ± 540	610 ± 240
	(10)	(32)	(11)	(9)	(44)
女	2 260 ± 1.01	1 020 ± 310	1 510 ± 550	3 530 ± 115	1 410 ± 790
	(7)	(38)	(10)	(15)	(36)

注：1. 括号内数字为例数。
　　2. 和非病区同类人群比较，* $P<0.05$；* $P<0.01$。
　　3. 和同地区成人比较，+ $P<0.02$，++ $P<0.001$。

表 15-10-15　不同病人发中 8 种元素含量（M ± SD，μg/g）[178]

元素	健康人		克山病		心肌炎		扩张型心肌病	
	n	含量	*n*	含量	*n*	含量	*n*	含量
Cu	34	9.90 ± 2.02	64	11.32 ± 1.87*	39	13.70 ± 4.04*	26	11.12 ± 3.21
Zn	34	86.55 ± 22.75	63	141.28 ± 29.47*	39	155.77 ± 43.83*	26	119.23 ± 40.23*
Zn/Cu	34	8.77 ± 1.62	63	12.61 ± 2.79*	39	12.08 ± 3.85*	26	11.48 ± 3.34*
Co	34	0.14 ± 0.02	63	0.13 ± 0.04	40	0.18 ± 0.06*	26	0.15 ± 0.05
Cr	34	1.15 ± 0.14	64	1.08 ± 0.28	40	0.82 ± 0.51*	26	0.65 ± 0.51*
Ni	34	1.62 ± 0.42	64	3.90 ± 1.47*	40	3.82 ± 1.40*	26	3.23 ± 1.21*
Se	34	414.7 ± 138.5	63	280.8 ± 90.8*	40	285.4 ± 82.9*	26	252.0 ± 63.4*
Ca	34	1 044.7 ± 364.8	63	1 747.4 ± 402.5*	40	1 816.8 ± 751.3*	26	1 532.7 ± 418.0*
Mg	34	115.2 ± 28.4	63	208.7 ± 58.7*	40	225.2 ± 78.3*	26	180.0 ± 76.4*

注：和健康人比较，$P<0.01$。

表 15-10-16　健康人与克山病人发中 7 种元素含量比较（M ± SD）[179]

	健康人		潜在型		慢Ⅱ		慢Ⅲ		慢Ⅳ	
	n	含量	*n*	含量	*n*	含量	*n*	含量	*n*	含量
Cu(μg/g)	(34)	9.90 ± 2.01	(34)	0.61 ± 1.38	(36)	11.27 ± 1.62**	(28)	11.39 ± 2.18	(18)	11.6 ± 1.8**
Zn(μg/g)	(34)	86.6 ± 22.8	(34)	155.3 ± 27.0**	(36)	134.5 ± 23.1**	(27)	150.3 ± 34.7	(18)	136.7 ± 20.43**
Zn/Cu	(34)	8.77 ± 1.62	(34)	14.74 ± 2.95**	(36)	12.02 ± 2.01**	(27)	13.38 ± 3.46	(18)	12.05 ± 2.47**
Co(ng/g)	(34)	0.14 ± 0.02	(34)	0.15 ± 0.03	(36)	0.12 ± 0.03*	(27)	0.14 ± 0.05	(16)	0.11 ± 0.04**
Cr(ng/g)	(34)	1.15 ± 0.14	(34)	1.06 ± 0.26	(36)	1.09 ± 0.27	(28)	1.06 ± 0.29	(16)	1.15 ± 0.30
Ni(ng/g)	(34)	1.62 ± 0.47	(34)	3.38 ± 1.18**	(36)	3.36 ± 1.21**	(28)	4.43 ± 1.72	(16)	3.64 ± 0.85**
Ca(μg/g)	(34)	1 044.7 ± 364.8	(34)	392.5 ± 355.5**	(36)	1 668.0 ± 378.0	(27)	1 853.4 ± 419.5	(16)	1 136.4 ± 97.0
Mg(μg/g)	(34)	115.2 ± 28.4	(34)	134.3 ± 35.11*	(36)	185.4 ± 54.4*	(27)	239.8 ± 49.8	(16)	139.2 ± 27.8**

注：1. * $P<0.05$；** $P<0.01$。

2. 克山病诊断分级，按照 1980 年全国克山病会议规定标准。

表 15-10-17　居民发硒含量与其主食中硒含量的关系（M ± SE，μg/g）[188]

取样地点	头发	玉米	稻米
湖北恩施	23.34 ± 2.56（*n* = 15）	6.330（*n* = 5）	1.483（*n* = 4）
新疆疏附	0.860 ± 0.031（*n* = 10）	0.286（*n* = 1）	0.145（*n* = 1）
广西天等	0.482 ± 0.016（*n* = 20）	0.146（*n* = 2）	0.095（*n* = 2）
浙江临安	0.405 ± 0.011（*n* = 18）	—	0.048（*n* = 2）
福建龙海	0.233 ± 0.030（*n* = 20）	—	0.047（*n* = 2）
陕西黄龙	0.076 ± 0.08（*n* = 22）	0.005（*n* = 2）	—
黑龙江尚龙	0.075 ± 0.006（*n* = 20）	0.004（*n* = 4）	0.024（*n* = 25）
四川冕宁	0.071 ± 0.003（*n* = 20）	—	0.009（*n* = 2）
云南南华	0.068 ± 0.004（*n* = 20）	0.004（*n* = 3）	0.004（*n* = 3）

注：发硒与主食硒含量间的相关系数 $\gamma = 0.825\ 7$；$P<0.01$。

表 15-10-18　克山病病区及非病区饮水中微量元素含量（μg/L）[189]

元素	Cu	Pb	Zn	Mn	Mo	Cr	Cd
1979							
病区	0.002 6	0.019 9	0.034 9	0.019 4	未检出	0.006 5	0.001 3**
非病区	0.003 0	0.015 8	0.040 5	0.013 7	未检出	0.007 8	0.002 0
1980							
病区	0.006 6	0.026	0.027	0.014	0.113*	0.004 3	0.006 8**
非病区	0.007 5	0.028	0.028	0.005 8	0.148	0.004 9	0.016 0

注：与非病区比较，* $P<0.01$，** $0.01<P<0.05$。

表 15-10-19　山西省克山病区与非病区水、土、粮、发含硒量比较（M ± SD，ng/g）[190]

样品	地区	*n*	含量	样品	地区	*n*	含量
饮水	病区	70	0.198 3 ± 0.348 1**	玉米面	病区	62	9.9 ± 13.0**
	相邻非病区	100	0.612 1 ± 0.717 2		相邻非病区	80	27.0 ± 27.4**
	绝对非病区	97	0.810 7 ± 0.979 2		绝对非病区	86	48.2 ± 58.2
土壤	病区	60	37.9 ± 22.6**	小米	病区	15	21.3 ± 29.0
	相邻非病区	95	78.5 ± 67.4*		相邻非病区	24	22.6 ± 22.2
	绝对非病区	99	128.8 ± 130.3		绝对非病区	50	39.9 ± 33.7
白面	病区	50	12.3 ± 10.9**	人发	病区	70	227.3 ± 147.3**
	相邻非病区	73	27.2 ± 22.7*		相邻非病区	104	321.9 ± 199.0*
	绝对非病区	42	47.5 ± 37.8		绝对非病区	97	511.7 ± 293.5

注：和绝对非病区比较，* $P<0.01$，** $P<0.001$。

表 15-10-20　我国生态食物链中硒水平（水样单位：ng/g；其余：μg/g）[191]

	土壤	饮用水	玉米	小麦	大米	人发	全血
紫阳硒中毒区	0.490（1）*	8.400（1）	21.930（1）	1.145（1）	—	37.294（4）	3.20（1）
恩施硒中毒区	7.880（4）	71.000（3）	17.600（4）	—	1.707（2）	16.547（7）	3.18（1）
克山病、大骨节病病区	0.111（41）	0.125（86）	0.010（86）	0.028（34）	0.015（34）	0.121（161）	0.018（95）
邻近病区的农村非病区	0.139（7）	0.366（17）	0.022（22）	0.045（16）	0.046（7）	0.230（85）	0.032（48）
非病区	0.269（84）	0.765（62）	0.035（65）	0.051（45）	0.070（45）	0.287（277）	0.075（11）

注：* 括号内数字为该数据在文献中统计数。

表 15-10-21　克山病患者与病区人群及非病区人群全血中元素含量对比（μg/mL）[192]

元素	非病区人群（A）			病人（B）			病区正常人（C）			
	n	$\overline{X}$	S	n	$\overline{X}$	S	n	$\overline{X}$	S	
Se	16	0.046	0.09	16	0.031	0.008	16	0.030	0.006	A—B，A—C，$P<0.01$
V	16	0.064	0.05	16	0.048	0.019	14	0.026	0.009	A—B, A—C, B—C $P<0.01$
P	16	358.56	266.84	16	295.68	24.63	15	279.87	23.32	
Mo	11	0.004	0.002	7	0.002	0.001	13	0.003	0.002	A—B，C—B，$P<0.01$
As	11	0.021	0.043	6	0.004	0.001	9	0.007	0.003	A—B，C—B，$P<0.01$
Fe	16	566.13	464.42	16	448.25	50.74	15	429.07	36.64	A—B，A—C，$P<0.01$
Al	16	1.15	0.74	16	0.955	0.427	15	0.599	0.206	A—C，B—C，$P<0.01$
Mn	16	0.069	0.05	16	0.053	0.016	15	0.058	0.011	
Ca	16	68.00	53.04	16	52.95	7.66	15	53.55	6.12	
Mg	16	50.19	39.16	16	41.43	3.02	15	39.47	3.11	
K	16	1 883.13	1 497.45	16	1 552.00	109.79	15	1 454.20	125.14	B—C，$P<0.05$
Sr	15	0.031	0.025	16	0.025	0.011	15	0.024	0.006	
Ba	16	0.027	0.027	13	0.031	0.009	14	0.026	0.013	
Cu	16	0.952	0.805	16	0.748	0.095	15	0.668	0.078	B—C，$P<0.05$
Zn	16	7.281	6.375	16	5.381	0.791	15	5.086	0.929	
Pb	16	0.575	0.575	13	0.712	0.509	11	0.184	0.088	A—C, B—C, $P<0.01$
Co	16	0.096	0.079	13	0.081	0.019	11	0.046	0.008	A—C, $P<0.05$；B—C, $P<0.01$
Ti	16	0.611	0.581	16	0.465	0.167	15	0.329	0.129	B—C，$P<0.05$
Ni	16	0.217	0.177	16	0.163	0.075	15	0.082	0.034	A—C，B—C，$P<0.01$

二、大　骨　节　病

表 15-10-22　大骨节病区与非病区儿童血清锰含量测定（M ± SD，mg/L）[193]

	n	含量		n	含量
非病区对照	30	0.876 ± 0.311	病区早期组	30	1.728 ± 0.912*
病区健康组	30	0.610 ± 0.291	病区晚期组	30	3.125 ± 1.128*△

注：* 和健康组、对照组比较，$P<0.01$。

△和早期大骨节病组比较，$P<0.01$。

表 15-10-23　内蒙大骨节病患者的发硒及细胞硒水平和谷胱甘肽过氧化物酶（GSH-Px）活性（M ± SD）[194]

分组	n	硒含量（$\mu g/g$）		GSH-Px 活性（U/mL）
		发	红细胞	
大骨节病	20	0.132 ± 0.042	0.021 ± 0.008	159.5 ± 20.6
病区对照	14	0.144 ± 0.034	0.053 ± 0.031**	187.6 ± 22.4*
非病区对照	17	0.396 ± 0.055***	0.104 ± 0.018***	231.5 ± 22.8***

注：与大骨节病患者比较，* $P<0.05$；** $P<0.01$；*** $P<0.001$。

表 15-10-24　陕西省彬县大骨节病儿童发中元素含量与其它地区的比较[195]

元素	彬县炭店乡病区		永寿县病区		乾县、武功非病区		全国农村儿童
	M	(n)	M	(n)	M	(n)	M
Cu	7.90	(60)	8.5	(85)	10.0	(12)	9.7
Zn	129.6	(60)	151.0	(86)	147.9	(12)	123
Mo	0.280	(58)*	0.071	(87)*	0.052	(12)*	0.09
Se	0.040 3	(59)*	0.074 1	(89)*	0.147 8	(13)*	
Sr	2.57	(58)*	12.6	(86)*	12.0	(12)*	2.7
Ba	2.08	(57)	3.3	(86)	5.2	(12)	2.0
Mn	3.70	(58)*	10.9	(85)*	8.5	(12)*	11.4
Fe	36.90	(54)	43.2	(87)	59.0	(12)	68
Pb	2.823	(58)	2.176	(71)	3.236	(11)	3.8
Ca	608.6	(57)					568
Mg	65.26	(55)					104
P	161.0	(56)					196
Al	37.24	(59)					

注：与全国农村儿童比较，* $P<0.001$。

表 15-10-25　大骨节病区和非病区儿童实验三天的硒摄入和尿硒排泄（M ± SD，$\mu g/d$）[196]

病组 / 时间	Se 摄入		尿 Se 排泄	
	病区组（$n=14$）	非病区组（$n=16$）	病区组（$n=14$）	非病区组（$n=16$）
第一天	11.63 ± 3.11	92.67 ± 60.05	1.88 ± 0.49	26.97 ± 18.55
第二天	13.55 ± 2.76	85.04 ± 69.21	2.11 ± 0.59	18.36 ± 17.27
第三天	12.34 ± 2.91	104.12 ± 69.39	1.75 ± 0.63	26.22 ± 21.14
方差分析	$F=1.53$ $P>0.05$	$F<1$ $P>0.05$	$F=1.29$ $P>0.05$	$F<1$ $P>0.05$

表 15-10-26　大骨节病区男女儿童硒代谢平衡结果（M ± SE）[196]

组别	n	血 Se（μg/mL）	Se 摄入（μg/d）	尿 Se（μg/d）	粪 Se（μg/d）	表观吸收率（%）	平衡（μg/d）
病区组	14	11 ± 2**	12.44 ± 0.95**	1.91 ± 0.17**	9.04 ± 2.17**	27.11 ± 15.62*	+ 1.43
非病区组	16	68 ± 4	96.63 ± 16.64	25.40 ± 4.72	32.94 ± 4.78	55.31 ± 6.30	+ 37.85

注：两组比较，* $P<0.05$；** $P<0.01$。

表 15-10-27　大骨节病人骨骼矿物质含量（M ± SD，mg/g）[197]

元素	骨骺		骨干	
	对照组	病人	对照组	病人
Ca	41 100 ± 600	36 800 ± 700	41 400 ± 800	36 900 ± 600
Sr	25.3 ± 0.3	31.1 ± 0.5	23.5 ± 0.4	26.8 ± 0.4
Fe	310 ± 60	480 ± 50	300 ± 40	460 ± 40
Pb	38.4 ± 2.9	87.2 ± 3.4	35.2 ± 1.4	81.3 ± 2.1
Mn	10.0 ± 0.4	16.3 ± 0.6	9.2 ± 0.1	15.6 ± 0.2
Zn	46.0 ± 3.6	93.0 ± 5.8	36.0 ± 2.8	72.0 ± 2.1
Ag	0.1 ± 0.01	1.4 ± 0.3	0.1 ± 0.01	1.3 ± 0.5
Cu	1.2 ± 0.1	1.1 ± 0.1	1.3 ± 0.2	1.2 ± 0.2

表 15-10-28　大骨节病区、非病区儿童发硒四季测定结果（M ± SD，μg/g）[198]

季节	春	夏	秋	冬	显著性检验
病区	102.0 ± 32.5*（n = 23）	82.9 ± 29.1*（n = 21）	95.6 ± 38.8*（n = 22）	99.4 ± 46.1*（n = 22）	$P>0.05$
非病区	248.0 ± 62.9（n = 24）	299.0 ± 65.6（n = 19）	264.1 ± 63.1（n = 25）	238.9 ± 49.2（n = 25）	$P>0.05$

注：本实验标准硒收回率为 96.7%，满足该方法要求。
　　* 和非病区比较，$P<0.01$。

表 15-10-29　黑龙江大骨节病区儿童发硒含量（M ± SD，ng/g）[199]

地区	n	发 Se	显著性检验
非病点	235	222.9 ± 82.7（57.9～524.0）	
服硒病点	150	179.6 ± 51.3（74.5～334.3）	F = 300.7
未服硒病点	151	95.9 ± 26.1（26.8～154.5）	$P<0.01$

表 15-10-30　不同补硒方法对大骨节病的防治效果[200]

措施种类	治疗效果		新发率（%）		发硒（ng/g）		补硒持续时间（年）	实验者对效果评价
	干骺端有效率（%）	骨端有效率（%）	补硒组	对照组	补硒前	补硒后		
一、无机硒类								
1. 口服亚硒片	0～8.3	0～0.1	0.5～9.6	7.7	48.2	111～297	0.5～4	无效***
	20.2	—**	—	—	—	—	0.5	疗效不显著
2. 丰量补硒法	38.18	—	0	6.4	96.6	253.4	1	有效
3. 含硒食盐	23.6～73.6	12.2～20.4	0	0.8～4.9	38.0	317	1～4	有效
	8.6	—	0.84	1.57	—	—	1	无效***
4. 高硒水	—	—	0	7.3	41.0	301	6	有效
5. 综合措施（补硒为主）	15.5	—	—	5.8	—	200	4～6	有效
二、有机硒类								
1. 农作物喷硒	30.0～58.3	—	1 例	12 例	60.0～91.0	282～342.5	1.5～3	有效
2. 硒肥改土	34.6	—	0	1.52	82.0	294	9/12	有效
3. 肌注硒代二乙酸	90～100%（干好转率）	—	—	—	100.8	146.4	1	有效
4. 富硒酵母	32.9～52.1	—	—	—	55.5	370	1	有效

注：* 有效率＝试验组好转率减去对照组自然修复率。
　　** “—”示原文无该项数据。
　　*** 无效原因：实验期间病情消退或在稳定轻病区实验。

表 15-10-31　大骨节病区和非病区麦面、玉米面、黄豆的元素含量（M ± SD，μg/g）[201]

元素	组别	样品数	麦面 1	玉米面 2	黄豆 3
Se	非病区	6	0.091 ± 0.043**	0.024 ± 0.001**	0.032 ± 0.013*
	病区	14	0.015 ± 0.003	0.006 ± 0.002	0.016 ± 0.004
Cu	非病区	6	2.98 ± 0.85*	1.76 ± 0.03	
	病区	14	2.23 ± 0.25	1.69 ± 0.43	13.3 ± 1.1
Zn	非病区	6	17.1 ± 4.7	23.6 ± 2.1*	39.0 ± 4.2**
	病区	14	12.6 ± 3.2	15.2 ± 6.6	27.7 ± 3.4
Mn	非病区	6	15.6 ± 4.6*	6.10 ± 1.15	33.4 ± 8.3
	病区	14	18.9 ± 3.2	6.72 ± 1.88	33.9 ± 4.2
Fe	非病区	6	34.0 ± 12.8**	35.6 ± 5.1	
	病区	14	78.7 ± 25.0	73.3 ± 51.1	101 ± 21
Ca	非病区	6	241 ± 44*	75 ± 34	2468 ± 173
	病区	14	363 ± 88	100 ± 46	2456 ± 245
P	非病区	6	2000 ± 683	2697 ± 499	5552 ± 1001
	病区	14	1650 ± 250	2450 ± 840	5030 ± 700

注：*、** 分别表示病区与非病区之间同种元素含量 t 检验的 P 值≤0.05、<0.01。

三、甲状腺疾病

表 15-10-32　不同地区居民尿碘、水碘和甲状腺肿流行率（M ± SD）[202]

流行率 / 地区	甲状腺			尿碘（μg/g 肌酐）		水碘（μg/L）		调查年代
	n	肿大率（%）	患病率（%）	n	含量	n	含量	
贵州凯里县	3 177	54.6	30.4	50	1.8 ± 4.0	20	1.1 ± 0.1	1979
永德市郊区	3 174	44.3	25.2	60	13.4*	10	0.6 ± 2.2	1960
贵州麻江县	3 970	56.6	31.5	53	23.3 ± 7.0	17	1.5 ± 0.2	1970
石家庄市	3 223	19.43	2.2	101	55.2 ± 13.3	5	3.4 ± 0.6	1979
贵阳市郊区	3 098	12.7	0.9	109	65.1 ± 4.6	17	3.6 ± 0.2	1979
河北黄骅县贾家堡大队	4 138	8.7	1.5	117	185.1 ± 12.5	3	27.2 ± 2.5	1978
河北黄骅县张巨河大队	2 889	2.8	0.5	92	403.1 ± 139.7	2	30.0	1978
河北黄骅县歧口大队	3 560	3.0	0.6	75	713.7 ± 247.2	2	36.0	1979
河北威县	5 492	16.2	1.4	92	912.0 ± 130.0	12	146.0 ± 22.2	1977
河北黄骅县东高头大队	3 650	17.3	3.1	58	509.4 ± 239.7	4	228.8 ± 9.6	1981
河北黄骅县前、后塘大队	3 630	17.1	4.0	49	1058.6 ± 435.0	2	520	1979
河北黄骅县前、后范大队	4 144	28.4	7.3	92	2241.8 ± 244.0	4	661.2 ± 89	1978
山东无棣县水沟	312	50.0	21.0	—	—	2	830	1980
山东无棣县小王庄	2 221	56.0	34.0	—	—	4	1 272	1980
山东沾化县辛庄	370	73.0	39.0	94	2780 ± 1.7	1	1 570	1980
山东无棣县马山子	1 627	53.0	31.7	60	1976 ± 1.8	3	1 631	1980
山东沾化县杨营	566	60.6	41.0	—	—	1	1 920	1980

表 15-10-33　江西省居民水碘、尿碘与地甲病患病率的关系[203]

地点	水碘		尿碘		患病率（%）
	n	含量（ng/g）	n	含量（μg/g 肌酐）	
安福县	89	1.87	171	42.72	15.85
龙南县	6	4.55	25	35.39	17.74
彭泽县	96	2.545	56	33.97	10.55

表 15-10-34　江西省地甲病区人群尿碘量（M ± SD，μg/g）肌酐[203]

分组	成人		儿童	
	n	尿碘	n	尿碘
无甲肿	78	45.90 ± 5.87	41	36.11 ± 6.9
甲肿	39	27.21 ± 8.83	27	18.84 ± 8.9
P		<0.01		<0.01

表 15-10-35 河北省高碘地方性甲肿病区和非病区居民尿碘、甲状腺吸^{131}碘率及血清激素比较（M±SD）[204]

项目/地区	尿碘均值		吸碘率(%)		T_3(ng/mL)		T_4(ng/mL)		TSH(IU/mL)	
	n	含量(μg/g 肌酐)	n	含量	n	含量	n	含量	n	含量
流行区										
1	92	2241.84±393.64	94	6.38±3.82	44	1.68±9.77	45	113±26.8	41	6.75±4.03
2	53	647.32±513.37	63	11.35±6.64	63	1.56±0.67	63	77.10±28.33	62	10.58±7.28
3	59	496.38±423.04	61	12.36±5.57	42	1.41±0.6	43	94.95±21.19	42	8.38±4.72
4	42	652.84±472.23	72	10.98±6.38	60	1.5±0.58	60	88.89±20.44	60	11.07±4.47
5	53	1 066.34±396.83	62	8.8±5.12	67	1.02±0.13	67	78.12±26.8	67	6.56±3.63
6	58	1 472.58±1101.29	55	8.69±5.90	61	1.54±6.51	61	95.35±22.46	59	10.10±6.20
计	357	1 230.22±540.96	407	9.55±5.45	337	1.48±2.78	334	89.70±24.47	331	9.02±5.11
非流行区										
1	73	512.19±216.4	—	—	—	—				
2	117	205.36±12.16	115	16.21±4.16	20	1.25±0.45	20	109±24.59	20	6.65±4.29
3	54	196.95±143.79	55	24.28±9.34	54	1.28±0.59	54	82.14±25.89	24	9.46±1.78
4	32	130.16±92.39	48	30.25±11.2	45	1.48±0.31	45	93.72±19.07	45	6.68±2.61
5		—	36	13.53±3.97	38	1.46±0.69	37	96.52±18.43	38	1.46±0.69
6	32	259.38±238.75	57	17.80±7.00	37	0.76±0.23	37	85.40±21.00	37	8.78±2.23
7		—	50	10.11±5.35	50	2.24±1.28	48	132.40±44.39	50	4.68±1.96
8		—	58	7.64±4.16	42	1.53±0.45	42	96.91±24.49	42	11.80±7.90
计	308	274.41±115.53	459	16.89±7.33	286	1.74±0.60	283	98.90±26.03	256	6.92±3.07

表 15-10-36 扎伊尔缺碘地区儿童甲状腺功能指标的变化（M±SE）[205]

甲状腺功能指标	Ubangui 地区儿童			Belgian 地区儿童 0～7 岁
	0～1<1 岁	1～4 岁	4～7 岁	
血清 T_4（μg/dL）	9.3±6.1（82）	6.0±4.6（55）*	4.8±4.2（68）*	9.2±2.1（342）
血清 T_3（ng/dL）	208±74（78）	207±67（54）	189±78（69）	189±51（337）
血清 TSH（mU/L）	10.9±7.6（83）	10.1±9.0（54）	24.3±9.6（69）*	2.0±2.1（334）
尿碘（μg/dL）	2.3±0.1（53）	2.2±0.1（53）	2.2±0.1（68）	4.5±0.1（323）
尿硫氰酸盐（mg/dL）	0.5±0.1（64）	1.2±0.1（53）*	1.7±0.1（67）*	0.2±0.1（322）

注：1. Ubangui 为扎伊尔北部地区，因缺碘造成的地方甲状腺肿发病率高达 50%；Belgian 为不缺碘的地区，作为对照组。

2. 与对照组相比，* $P<0.001$。

3. 括号内数字为例数。

表 15-10-37　浙江东阳地甲肿病人头发微量元素含量（M ± SD，μg/g）[206]

元素	地甲肿病人（n = 26）	健康对照值	元素	地甲肿病人（n = 26）	健康对照值
Pb	9.86 ± 5.67*	5.26 ± 0.42	Mg	38.07 ± 22.97*	214.50 ± 222.80
Cu	15.64 ± 14.96	15.10 ± 3.68	K	20.85 ± 12.27	
Fe	39.70 ± 31.08*	16.80 ± 8.90	Cr	0.39 ± 0.38*	0.22 ± 0.21
Zn	116.37 ± 24.80*	179.10 ± 42.60	Mn	10.73 ± 9.72*	7.72 ± 9.18
Ca	342.81 ± 180.72*	1 197.00 ± 907.70	Cd	0.26 ± 0.09*	0.13 ± 0.12

注：参考健康对照值取自安徽省化工研究所王广仪等报道值。
　　* 和健康对照比较差别明显。

表 15-10-38　扎伊尔甲状腺肿地区（Karawa，Businga）和不缺碘地区（Kirkwit）居民的碘状况[207]

组别 / 项目	A 组 Karawa（正常儿童）	B 组 Karawa（呆小病）	C 组 Businga（成人患者）	D 组 Kirkwit（成人对照）
年龄（岁）	13.8 ± 2.1^{CD}(53)	13.1 ± 9.5^{CD}(28)	29.0 ± 4.5^{D}(30)	34.0 ± 10.6(9)
性别比（男/女）	41/12	17/11	10/20^{AB}	2/7^{AB}
身材（地区中值）	26^{B}(53)	28(28)		
甲肿（总数/可见）	41/12(53)	9/3^{A}(28)	7/4^{A}(30)	0/0^{ABC}(9)
血清 T_4(nmol/L)	66.3 ± 39.3^{CD}(53)	10.8 ± 8.1^{ACD}(25)	99.9 ± 41.7(30)	99.9 ± 34.1(9)
血清 TBG(mg/L)	25.8 ± 4.8^{B}(53)	30.3 ± 4.2(20)	22.3 ± 2.9^{AB}(30)	21.8 ± 2.2^{AB}(9)
血清 FT_4(pmol/L)	8.86 ± 5.59^{CD}(53)	0.79 ± 1.31^{ACD}(25)	14.4 ± 4.1(30)	12.8 ± 2.9(9)
血清 T_3(nmol/L)	1.94 ± 0.5153	0.91 ± 0.60^{ACD}(25)	1.51 ± 0.62^{A}(30)	1.82 ± 0.41(9)
血清 rT_3(pmol/L)	119 ± 99^{CD}(51)	3 ± 1^{ACD}(20)	197 ± 150(30)	270 ± 42(9)
血清 TSH(mU/L)	10(2～69)^{B}(53)	246(105～578)^{CD}(25)	1(0.4～4)^{AB}(30)	2(1～4)^{AB}(9)
尿碘（μmol/L）	0.20(0.09～0.46)^{CD}(48)	0.16(0.07～0.35)^{CD}(24)	0.37(0.18～0.78)^{D}(17)	4.53(0.65～31.36)(9)
红细胞 G_6PD< IU/gHb	6.49 ± 1.33(51)	6.51 ± 1.61(23)	—	5.92 ± 0.94(7)
红细胞 G_6PD< U/gHb	1(50)	2(25)	—	2(9)
细胞 GSH 还原酶（U/gHb）	4.51 ± 1.13(52)	5.10 ± 1.89(25)	4.86 ± 1.41(25)	4.52 ± 2.00(8)
细胞丙酮酸激酶（U/gHb）	10.08 ± 2.52(52)	9.88 ± 3.14(25)		10.75 ± 3.39(8)
血红蛋白 A_2 > 3.5%（n）	4(52)	2(25)	8(30)	5(9)
血红蛋白 S > 20%（n）	6(52)	7(25)	4(30)	2(9)

注：1. 血清 TSH 和尿碘以几何平均数范围表示，其余指标以 M ± SD 表示。
　　2. 数字后上角大写字母表示同一指标有显著差异的组。
　　3. 括号内数字为例数。

表 15-10-39　地甲病患者和对照组发中微量元素（μg/g）[208]

元素	对照组（$n=65$）		地甲组（$n=58$）		t	P
	M±SD	CV	M±SD	CV		
Zn	58.65±17.77	30.31	44.33±6.62	14.94	5.75	<0.01
Cu	8.11±3.55	43.8	9.34±3.36	35.78	2.07	<0.05
Mg	133.28±64.93	48.74	55.16±48.7	88.29	7.48	<0.01
Ca	946.55±381.38	40.29	324.31±208.78	64.38	10.52	<0.01
Mn	0.81±0.61	74.76	1.58±1.29	82.08	4.34	<0.01
Cu/Zn	0.14±0.07	47.06	0.21±0.08	36.83	5.36	<0.01
Ca/Mg	7.46±2.24	29.98	9.18±5.55	60.46	2.33	<0.05

表 15-10-40　地方性甲状腺肿和克汀病人与健康人头发微量元素比较（M±SD，μg/g）[209]

元素	地甲病人（$n=30$）	地克病人（$n=34$）	病区健康人（$n=53$）	元素	地甲病人（$n=30$）	地克病人（$n=34$）	病区健康人（$n=53$）
Ca	490.0±290.5*	505.7±137.7*	714.0±465.8	Cd	0.29±0.11**	0.23±0.12	0.19±0.14
Mg	101.0±79.90	51.48±30.87*	77.15±57.46	Sr	5.29±2.76*	1.98±1.70*	3.26±2.89
Zn	129.1±23.00**	143.6±16.31	148.6±27.61	K	19.34±10.00*	4.05±1.50**	13.18±10.69
Cu	7.71±1.39**	7.51±0.96**	11.83±3.75	Pb	2.64±1.95	1.44±1.15**	3.36±1.73
Mn	11.77±10.30*	4.95±4.30	6.01±5.15	Cr	0.31±0.19*	0.40±0.16**	0.62±0.37
Fe	17.18±7.90	16.62±7.53	17.66±10.15	Ca/Mg	5.64±2.65*	10.98±3.1	10.15±3.30

注：和健康人比较，* $P<0.05$；** $P<0.01$。

表 15-10-41　地甲病患者和对照组血中微量元素（μg/mL）[208]

元素	对照组（65 例）		地甲组（54 例）		t	P
	M±SD	CV	M±SD	CV		
Zn	4.12±1.32	31.96	6.37±2.86	44.82	5.68	<0.01
Cu	4.00±1.81	45.32	6.37±3.43	53.88	4.82	<0.01
Mg	29.19±11.02	37.74	45.02±13.06	29	7.17	<0.01
Ca	21.11±10.67	50.53	14.18±6.12	43.15	4.23	<0.01
Mn	0.10±0.05	55.60	0.14±0.13	90.82	2.61	<0.05
Cu/Zn	1.05±0.58	55.68	1.13±0.64	56.96	0.73	>0.05
Ca/Mg	0.92±0.82	88.79	0.38±0.41	107.96	4.44	<0.01

表 15-10-42 黔东南州不同民族儿童供碘前后智商变化（M±SE）[210]

分组	苗族		侗族		汉族	
	n	IQ	*n*	IQ	*n*	IQ
未供碘盐	495	87.4±13.87	414	92.3±12.71*	463	87.0±12.13
供碘未普及	375	89.7±12.88	350	94.0±12.08*	210	89.9±12.08
普及碘盐	320	97.0±11.80**	334	99.5±10.89*	456	99.6±11.31*

注：* 和另外两民族比较，$P<0.01$。

** 和未供碘盐及供碘未普及组比较，$P<0.01$。

表 15-10-43 缺碘地区母亲尿碘和成熟乳中碘 T_3、T_4 水平（M±SE，ng/mL）[211]

指标	缺碘区（*n*=35）	不缺碘区（*n*=36）	指标	缺碘区（*n*=35）	不缺碘区（*n*=36）
尿碘	43.4±6.95*	62.2±11.04	T_3	0.47±0.136*	0.36±0.216
乳碘	63.2±9.71	66.9±11.95	T_4	5.52±2.28	5.05±2.03
（*n*=42）	（*n*=34）				

注：与不缺碘区比较，* $P<0.01$。

表 15-10-44 土耳其甲状腺肿流行区及非流行区居民的尿碘水平（M±SD）[212]

地区	病例数	年龄（岁）		尿碘（μg/d）	
		平均数	范围	M±SD	范围
流行区：					
0 级	15（男 13，女 2）	24.6	15～50	80.2±19.07	60～114
Ⅰ级	15（男 2，女 13）	24.8	15～52	76.7±27.30	44～133
Ⅱ级	15（男 3，女 12）	29.9	21～60	71.2±19.81	37～97
Ⅲ级	15（男 3，女 12）	29.4	20～63	70.4±21.05	43～107
Ⅳ级	15（男 3，女 12）	34.0	—	68.1±14.93	47～92
对照	60（男 34，女 26）	29.9	15～40	89.2±26.15	50～168
非流行区：					
伊斯坦布尔（中部）	15（男 11，女 4）	28.2	15～42	93.1±25.97	—
伊斯坦布尔（南部）	15（男 1，女 14）	35.6	15～70	77.6±26.58	—
安卡拉（中部）	15（男 9，女 6）	29.1	21～40	107.2±27.48	—

表 15-10-45　甲亢患者及健康人血清铜、锌含量（M±SE，μg/dL）[213]

元素	甲亢组（$n=27$）	健康对照组（$n=95$）	P 值
铜	135±30	100±33	<0.01
锌	147±36	104±20	<0.01
铜/锌	0.86±0.33	1.00±0.40	>0.05

表 15-10-46　德国甲亢病人全血/血清硒水平（M±SD，μmol/L）[28]

	n	血清硒	全血硒
甲亢患者	13	0.99±0.27	—
健康者	100	1.03±0.20	1.28±0.22

表 15-10-47　突眼性甲状腺肿患者头发矿物元素含量（M±SD，μg/g）[214]

元素	正常组		患Ⅰ组		患Ⅱ组	
	n	含量	n	含量	n	含量
Ca	34	9 978.80±7 777.03	30	3 359.09±2 482.36***	13	2 466.94±1 982.21**
V	29	3.51±1.80	30	1.63±1.40***	13	1.17±1.64***
Mn	34	8 119±4.73	30	19.89±27.78*	13	6.81±5.96
Fe	34	49.04±23.03	30	89.46±64.91**	13	48.28±24.86
Cu	34	21.53±12.57	30	15.30±6.52*	13	12.08±5.22*
Zn	33	272.61±125.43	30	379.26±102.62**	13	324.68±106.01
Se	34	1.93±1.34	30	0.773±0.804***	13	0.385±0.32***
Sr	34	5.90±4.17	30	4.261±5.351*	13	2.11±1.97**
K	29	425.90±262.89	30	182.75±143.74***	13	143.80±115.21***
Cr	33	3.31±2.53	30	4.22±4.64	13	2.58±3.29
Ni	34	2.59±2.34	30	3.26±4.68	13	1.26±0.88
Cd	30	0.62±0.48	30	0.844±0.792	13	1.391±3.100
Pb	33	12.1±0.64	30	1.007±0.989	13	1.52±2.03

注：1. 患Ⅰ组为初发式复发突眼性甲肿病人，病程 3 个月以上，30 人中有 19 例接受他巴唑治疗，但甲状腺功能未恢复正常。患Ⅱ组经他巴唑治疗，甲状腺功能恢复正常超过 3 个月。

2. 和正常组织比较，* $P<0.05$；** $P<0.01$；*** $P<0.001$。

表 15-10-48　土耳其甲状腺肿患者（Ⅰ～Ⅳ级）尿铜含量（M±SD）[214]

级别	Ⅰ级（$n=25$）	Ⅱ级（$n=25$）	Ⅲ级（$n=25$）	Ⅳ级（$n=25$）	流行地区对照
尿 Cu 总量（μg/24h）	16.0±4.16*	18.4±3.33	18.7±4.28	20.7±5.39	15.7±4.05
尿 Cu 浓度（μg/L）	11.4±1.04	12.8±2.18	14.0±3.36	16.0±5.04	12.7±3.0

注：与Ⅳ级患者比较，* $P<0.01$。

表 15-10-49　扎伊尔缺碘地区白痴病人的血清 T_3，T_4，TSH 及尿碘水平（M 或 M ± SD）[215]

项目＼组别	A 组，Karawa 正常儿童	B 组，Karawa 白痴患者	C 组，Businga 成年患者	D 组，Kirkwit 成人对照
血清：				
T_3（nmol/L）	1.94 ± 0.51（53）	0.91 ± 0.60（25）**	1.51 ± 0.62（30）*	12.8 ± 2.9（9）
T_4（nmol/L）	66.3 ± 39.3（53）	10.8 ± 8.1（25）**	99.9 ± 41.7（30）	99.9 ± 34.1（9）
TSH（mU/L）	10　（53）	246（25）*	1（30）	2（9）
尿碘（μmol/L）	0.20（48）	0.16（24）	0.37（17）**	4.53（9）

注：1. 与 A 组比较，** $P<0.001$；与 D 组比较，* $P<0.01$。
　　2. 括号内为样本例数。
　　3. Karawa—地方性甲状腺肿流行地区；Businga—碘缺乏程度略轻地区；Kikiwit—非病区对照。

表 15-10-50　地甲肿流行区智力低下儿童发中 14 种元素含量（mg/g）[216]

元素＼项目	IQ≤69	非病区参考对照值	P	元素＼项目	IQ≤69	非病区参考对照值	P
Zn	123.86 ± 23.09 (41)	164.9 ± 36.6 (40)	<0.01	Al	36.72 ± 16.43 (41)	14.90 ± 9.06 (40)	<0.01
Pb	8.25 ± 3.10 (41)	11.26 ± 6.62 (40)	<0.01	Sr	1.82 ± 1.61 (41)	1.75 ± 2.27 (40)	>0.05
Fe	27.09 ± 11.93 (41)	16.29 ± 7.19 (40)	<0.01	Ni	0.74 ± 0.42 (40)	3.50 ± 2.46 (40)	<0.01
Cu	8.27 ± 5.63 (41)	9.56 ± 1.67 (40)	>0.05	Cr	1.08 ± 0.47 (40)	2.40 ± 1.62 (40)	<0.01
Mn	8.51 ± 8.52 (41)	1.28 ± 1.42 (40)	<0.01	Sn	2.43 ± 1.05 (40)		
Ca	192.71 ± 149.72 (40)	466.1 ± 176.5 (40)	<0.01	I	0.90 ± 0.66 (38)		
Mg	43.36 ± 46.10 (41)	32.28 ± 19.18 (40)	>0.05	Se	5.98 ± 2.09 (31)		

表 15-10-51　地甲肿病区男女儿童头发中 14 种元素含量的比较（mg/g）[216]

	男		女		P
	例数	$\bar{X} \pm SD$	例数	$\bar{X} \pm SD$	
I	30	0.83 ± 0.69	28	0.83 ± 0.45	>0.05
Se	23	6.34 ± 2.23	27	5.80 ± 1.089	>0.05
Zn	30	124.50 ± 26.03	33	117.95 ± 25.39	>0.05
Pb	30	8.14 ± 4.36	33	9.49 ± 5.28	>0.05
Fe	30	37.72 ± 38.98	33	21.86 ± 8.28	<0.05
Cu	30	8.52 ± 6.47	33	7.56 ± 1.48	>0.05
Mn	30	3.84 ± 2.84	33	11.04 ± 8.94	<0.01
Ca	29	113.84 ± 65.45	31	266.18 ± 188.87	<0.01
Mg	30	19.30 ± 8.19	33	83.78 ± 68.07	<0.01
Al	30	46.61 ± 20.68	33	30.39 ± 13.41	<0.01
Sr	30	0.85 ± 0.34	33	2.60 ± 2.03	<0.01
Ni	29	1.31 ± 2.85	32	0.73 ± 0.55	>0.05
Cr	30	0.91 ± 0.28	32	1.25 ± 0.65	<0.01
Sn	28	2.15 ± 0.66	33	2.69 ± 1.31	>0.05

四、地　氟　病

表 15-10-52　中国不同地区水氟、总摄氟量和氟斑牙的关系[217]

地点	水氟 (mg/L)	氟斑牙率 (%)	总摄氟量 (mg)	龋患率 (%)	尿氟* (mg/d)	占总摄氟量的%	备　注
成都	0.16	2.3	0.75	41.5	0.90	120	
湖北南漳县	0.47	0	2.61	41.1	1.05	40.2	
武汉	0.38	5.9	1.21	26.7	1.20	99.2	
太原	0~0.6	52.5	2.45	17.9	2.25	91.8	
	0.6~1.0	61.3	3.65	14.7	3.75	102.7	
	1.1~1.5	61.0	4.6	19.3	3.45	75.0	
山西永济县	0.3	11.7	1.2		1.35	112.5	
贵阳南明区	0.11	25.0	3.43	16.0	1.35	39.4	
云岩区	0.49	35.7	4.27	25.9	1.65	38.6	
广州	0.43	24.6	3.5	36.6			
新疆哈密	0.1~2.0	12.8~55.4	1.4~3.4	14.5~52.6	0.75~2.70	53.6~79.4	
浙江金华	0.24~0.3	1.7~100	0.84~5.76	5.8	1.38~4.65	80.9~164.3	
昆明	0.16	0	1.25	46.1	0.315	25.2	
内蒙凉城县	0.2	3.8~8.6		25.7~38.2	0.75		
	0.6	9.8~16.2	3.1	12.1~14.8	2.625	84.7	
	1.0~2.0	34.4~44.4		4.6~27.9	3.00		
辽宁	0.3	0	2.9	65.6			
	0.5	12.3	3.7	39.7			
	0.8	35.0	4.2	32.7			
福建	0.4	6.7	2.85				0.8mg 地区尺桡骨、骶髂关节骨质增生
龙溪地区	0.5	2.7					
	0.6	12.2					
		0.8	23.0				
广州越秀区	0.43	24.6	3.5	35.6			
辽宁昭乌达盟	0.3	6.8					现已划归内蒙
	0.65	31.2	5.78				
云南昭通	0.23	61.6	1.16				空气氟 0.06mg/mL

注：* 尿量以 1.5L/d 计算。

表 15-10-53　不同地区高氟病区居民日摄氟量及摄人途径[218]

采样点	总氟摄入量的均值（ng/d）			总计	从消化道摄入氟超标倍数	从呼吸道摄入氟超标倍数	氟斑牙患病率（%）
	膳食	饮水	空气				
四川省彭水县鹿青乡（烟煤）	8.86	0.10	2.31	11.27	2.6	28.9	98
湖北省秭归县	4.12	1.45	0.52	6.07	1.6	6.5	85
磨平乡（烟煤）							
湖南省涟源县唐家村（无烟煤）	0.79	0.55	1.78	5.12	未超标	22.3	85
双车村（无烟煤）	1.81	0.52	0.31	2.64	未超标	3.9	51
湖北省巴东县长龄乡（石煤）	2.57	0.15	0.40	2.91	未超标	5.0	70

表 15-10-54　成人每天 F^-，Ca^{2+}，Mg^{2+} 的摄入量与氟中毒的关系[219]

饮水（mg/d）			食品（mg/d）			骨 X 射线改变	
F^- (X_1)	Ca^{2+} (X_2)	Mg^{2+} (X_3)	F^- (X_4)	Ca^{2+} (X_5)	Mg^{2+} (X_6)	% (Y_1)	指数 (Y_2)
0.72	14.4	14.0	0.52	300.1	1 639.6	10.22	0.28
2.40	206.3	51.1	0.38	844.1	1 856.2	35.29	0.60
3.00	98.7	36.8	0.65	962.1	2 408.8	44.19	1.04
5.40	177.8	241.3	0.87	372.7	1 668.2	37.93	1.12
9.30	77.0	127.2	0.56	405.5	1 409.0	50.00	2.46
12.30	0.7	5.7	0.38	563.3	1 667.8	62.20	6.04
16.80	63.0	217.4	0.59	383.4	2 174.2	60.27	15.23
30.81	33.8	465.4	0.68	639.4	2 306.2	94.81	39.71
32.43	34.7	131.4	0.86	804.1	2 243.6	91.03	44.37

表 15-10-55　新疆石河子市不同水氟含量与地氟病患病关系[220]

水氟含量（mg/L）	n	患病人数	患病率（%）
0.2	1636	159	9.7
0.4	2822	264	9.4
1.1	235	28	11.9
1.4	331	115	34.7
2.0	312	137	43.9
2.4	267	161	60.3
3.0	238	172	72.2
3.4	167	124	74.3
4.0	204	147	72.1
5.0	278	202	72.7
5.6	314	255	81.2

注：1. 水源均为井水，$r=0.918$；$P<0.01$。
2. 受检者为6～17岁氟斑牙患者。

表 15-10-56　地氟病区与非病区居民全血铝含量比较（μg/mL）[221]

地区	n	血铝范围	几何均数
地氟病区：			
水城茨冲	25	0.13～1.08	0.330**
织金新寨	18	0.24～0.81	0.414**
毕节依那沟	6	0.40～0.55	0.473**
金沙联合	12	0.28～0.67	0.416**
贵定乐邦	15	0.16～0.56	0.304*
河北中捷	29	0.12～0.69	0.346**
河北胜芳	21	0.13～1.51	0.327*
非病区：			
水城	26	0.02～0.41	0.183

注：与水城比较差别显著，* $P<0.05$；** $P<0.01$。

表 15-10-57　氟骨症患者与正常对照组钙代谢的比较（M±SD）[222]

	氟骨症（$n=40$）	正常对照（$n=20$）	P
血 F(μg/g)	0.118±0.004	0.046±0.002	<0.01
血 Ca(μg/g)	80.00±2.00	87.10±1.30	<0.05
食物 Ca(mg/kg/d)	11.94±0.28	14.32±0.53	<0.05
粪 Ca(mg/kg/d)	9.76±0.51	9.22±0.68	>0.05
尿 Ca(mg/kg/d)	5.01±0.36	3.70±0.23	<0.05
平衡值(mg/kg/d)	−2.65±0.65	1.40±0.59	<0.01
肠 Ca 净吸收率(%)	17.17±4.50	35.79±3.72	<0.01

表 15-10-58　河北省氟病区人群血、尿氟水平与尿 β_2-微球蛋白关系（M±SE）[223]

指标	地区	n	结果
血 F(mg/L)	非病区	32	0.089±0.170
	病区	38	0.322±0.157**
尿 F(mg/L)	病区	38	1.780±1.290
尿 β_2-MG(ng/L)	非病区	32	0.124±0.064
	病区	38	0.522±0.850**

注：* 病区人群尿氟和血氟水平均与尿 β_2-MG 值呈正相关，r 值依次为 0.51 和 0.42。
** 和非病区比较，$P<0.01$。

表 15-10-59　宁夏饮水高氟区 7～14 岁学生发铜发镁测定结果（M±SD）[224]

元素	正常水氟区	饮水高氟区	P
Cu（mg/kg）	12.43±4.65	8.22±3.06	<0.01
Mg（mg/kg）	140.06±117.61	74.53±42.49	<0.01

表 15-10-60　盐城市饮水氟含量与儿童尿、血氟含量的关系（M±SD）[225]

	饮水 F≤1.0mg/L（$n=20$）	饮水 F≥1.0mg/L（$n=5$）
饮水 F	0.640±0.237	1.174±0.092*
尿 F（mg/d）	1.276±0.380	2.162±0.139*
血 F（mg/L）	0.066±0.023	0.115±0.006*

注：与饮水氟≤1.0mg/L 地区儿童比较，* $P<0.01$。

表 15-10-61　氟病区人群微量元素水平对血液抗氧化酶类的影响（M ± SE）[226]

样品	指数	高氟组（A）（n = 26）	高氟组（B）（n = 30）	农村对照（C）（n = 31）	城市对照（D）（n = 40）
血清	F（mg/L）	0.20 ± 0.04	0.18 ± 0.03*	0.12 ± 0.02***△△△	
	Se（mg/L）	0.044 ± 0.012	0.041 ± 0.006	0.032 ± 0.013***△△△	0.55 ± 0.012***△△△☆☆☆
	Zn（mg/L）	1.20 ± 0.32	1.18 ± 0.24*	1.08 ± 0.21**	1.15 ± 0.27
	Cu（mg/L）	0.77 ± 0.12	0.85 ± 0.17*	0.82 ± 0.14	0.87 ± 0.10***☆
	Zn/Cu	1.71 ± 0.32	1.47 ± 0.27**	4.42 ± 0.39**	1.34 ± 0.24***☆☆☆
	Mo（μg/L）	5.81 ± 1.34	4.78 ± 1.01***	2.51 ± 0.94***☆☆☆	
	Cu/Mo	0.14 ± 0.05	0.19 ± 0.07***	0.37 ± 0.10***☆☆☆	
尿液	F（mg/L）	4.50 ± 1.08	3.66 ± 1.16**	0.65 ± 0.25***☆☆☆	
	Se（μg/L）	6.60 ± 2.50	5.10 ± 1.70*	5.30 ± 1.80*	17.10 ± 5.50***△△△☆☆☆
头发	Se（mg/L）	0.42 ± 0.09	0.37 ± 0.08*	0.29 ± 0.05***	0.63 ± 0.12
全血	GSH-Px 活性	66.23 ± 10.10	71.94 ± 10.94*	59.65 ± 9.96*△△△	96.48 ± 33.08***△△△☆☆☆
红细胞	SOD 活性	1 530.69 ± 319.25	2 008.0 ± 165.0***	2 147.30 ± 425.50***	1 898.23 ± 310.70***△△△
红细胞	SOD 含量	475.62 ± 111.66	497.33 ± 83.83	628.79 ± 17.74***△△△	668.44 ± 133.77***△△△
血清	SOD 含量	183.42 ± 20.25	203.26 ± 19.64***	217.09 ± 16.65***△△△	215.56 ± 8.90***△△△
红细胞	LPO 含量	2.51 ± 0.58	2.26 ± 0.68*	1.58 ± 0.34***△△△	1.53 ± 0.41***△△△
SH-Px/LPO		25.88 ± 6.14	30.19 ± 8.31**	34.83 ± 7.86***	58.60 ± 19.70***△△△

注：1. * $P<0.05$；** $P<0.01$；*** $P<0.001$（A组同B、C、D组比较）。

2. △ $P<0.05$；△△ $P<0.01$；△△△ $P<0.001$（B组同C、D组比较）。

3. ☆ $P<0.05$；☆☆ $P<0.01$；☆☆☆ $P<0.001$（C组同D组比较）。

4. 测定项目的单位：红细胞 GSH-Px（U/mgHb），红细胞 SOD 活力（U/g·Hb），SOD 含量（μg/g·Hb），血清 SOD 含量（ng/mL）。血清 LPO 含量（nmol/mL）。

5. A组和B组的饮水氟含量分别为 4.50～9.60 和 2.60～3.50mg/L。

表 15-10-62　地氟病区与非病区居民尿铝氟含量[227]

地区	尿 Al（mg/L）			尿 F（mg/L）		
	n	范围	几何均数	n	范围	几何均数
地氟病区：						
水城茨冲	34	0.04～0.39	0.149**	35	0.97～10.6	3.40**
织金新寨	15	0.05～0.24	0.118**	19	8.11～16.8	11.6**
毕节依那沟	15	0.04～0.35	0.109**	16	3.99～19.3	11.8**
金沙联合	15	0.06～0.35	0.129**	17	7.35～19.9	13.1**
贵定乐邦	15	0.03～0.26	0.096	18	2.36～14.4	5.20**
河北中捷	29	0.03～0.35	0.099**	30	3.07～5.87	4.50**
河北胜芳	24	0.02～0.20	0.058	22	2.55～5.09	3.72**
非病区：						
水城	21	0.01～0.16	0.066	22	0.36～2.06	0.86
石家庄	18	0.03～0.10	0.053	14	0.59～2.96	1.61

注：与水城非病区对照比较，* $P<0.05$，** $P<0.01$；与石家庄非病区对照比较，* $P<0.05$；** $P<0.01$

第十一节 其 它 疾 病

一、矽肺、肺结核、哮喘、肺炎、呼吸道感染

表 15-11-1 矽肺患者头发微量元素含量（M ± SD，μg/g）[228]

元素	健康人		矽肺病人		显著性检验 P
	n	含 量	n	含 量	
Zn	33	272.15 ± 94.26	33	152.90 ± 50.84	<0.001
Cu	33	7.22 ± 2.35	33	6.94 ± 2.10	>0.5
Se	33	0.22 ± 0.10	20	0.19 ± 0.12	>0.5
Mn	33	8.38 ± 1.38	33	8.01 ± 0.61	>0.05
Co	33	0.09 ± 0.06	20	0.13 ± 0.03	>0.5
Fe	33	72.92 ± 8.01	33	28.21 ± 1.56	<0.001
Mo	33	0.24 ± 0.13	20	0.07 ± 0.01	>0.1
Pb	33	3.98 ± 1.84	33	3.16 ± 1.80	>0.05
Mg	33	156.92 ± 19.94	33	64.10 ± 40	<0.001

表 15-11-2 矽肺和肺结核病人全血矿物元素含量（μg/mL）[229]

元素	健康人（n = 475）		矽肺（n = 54）		肺结核（n = 58）	
	中位平均数	95%置信限	中位平均数	95%置信限	中位平均数	95%置信限
Cu	0.73	1.16～0.53	0.97	1.3～0.5	0.98	1.46～0.55
Zn	7.757	11.448～5.24	11.44	14.3～8.02	7.02	9.62～4.9
Mn	0.06	0.109～0.026	0.07	0.15～0.035	0.15	0.23～0.02
Mg	37.62	60.82～25.78	44.85	69～33	35.65	48.8～24.58
Fe	425	496～234	488.5	602～336	390.5	505～273

表 15-11-3 肺炎患儿血清锌、铜含量变化（M ± SE，μg/dL）[230]

分组	元素	肺炎患儿		健康儿		P
		n	含量	n	含量	
～3 岁	Zn	53	63.27 ± 20.92	26	89.38 ± 17.01	<0.01
	Cu	53	85.86 ± 29.26	26	108.00 ± 14.72	<0.01
～12 岁	Zn	8	63.89 ± 27.18	64	98.98 ± 19.23	<0.01
	Cu	8	94.71 ± 57.31	64	106.86 ± 15.79	>0.05

表 15-11-4　哮喘病儿组与健康儿童组发硒、发砷含量（M±SE，μg/g）[231]

分组	n	Se	As
哮喘病儿组	21	0.47±0.11*	0.57±0.24**
健康儿童组	49	0.41±0.12	0.39±0.19

注：和健康组比较，* $P<0.05$；** $P<0.01$。

表 15-11-5　矽肺病人血清中铜锌和锌铜的比值（mg/dL）[232]

	n	Cu	Zn	Zn/Cu
矽肺病人	39	0.11±0.03	0.081±0.02	0.76±0.03
正常人	54	0.10±0.03	0.11±0.04	1.03±0.011
比值	(%)	110.00	73.64	70.37
P		<0.01	<0.01	<0.01

表 15-11-6　各种呼吸道疾病血清 10 种金属元素测定结果（含量范围 μg/g）[233]

元素	对照组		肺炎组		慢性支气管炎组		结核性胸膜炎组		支气管哮喘组		肺癌组	
	n	$\bar{X}\pm S$	n	$\bar{X}\pm S$	n	$\bar{X}\pm S$	n	$\bar{X}\pm S$	n	$\bar{X}\pm S$	n	$\bar{X}\pm S$
Ca	100	100.84 ±19.11	180	103.40 ±15.35△	207	89.79 ±17.08△	51	100.75 ±14.63	30	103.65 ±12.38	18	135.03 ±56.71△
Mg	100	21.13 ±2.38	180	21.05 ±2.71	207	207 ±3.64	92	20.37 ±2.72	60	21.29 ±2.31	28	20.98 ±3.40
Cu	100	1.04 ±0.18	180	1.46 ±0.39△	207	1.116 ±0.48	92	0.96 ±0.36	60	1.35 ±0.35△	28	1.47 ±0.79△
Zn	100	1.03 ±0.26	180	0.87 ±0.19△	207	0.83 ±0.32△	92	81 ±0.12△	60	1.00 ±0.33	28	1.42 ±0.68△
Fe	100	1.19 ±0.19	180	1.20 ±0.29△	207	1.26 ±0.47	92	0.95 ±0.28△	60	1.34 ±0.32△	28	1.19 ±0.35
Cr	100	0.009 2 ±0.004	180	0.018 ±0.008	202	0.014 ±0.008 3	92	0.013 ±0.007	60	0.021 ±0.009△	22	0.028 ±0.01
Ni	100	0.024 ±0.003	180	0.060 0.029△	199	0.067 ±0.024△	92	0.04 ±0.02△	60	0.054 ±0.026△	27	0.064 ±0.02△
Sr	100	0.026 ±0.004	180	0.033 ±0.018	207	0.068 ±0.013△	89	0.027 ±0.016△	59	0.059 ±0.020	26	0.046 ±0.023△
Mn	100	0.014 ±0.003	180	0.013 ±0.007△	193	0.009 7 ±0.009	92	0.010 ±0.007	57	0.016 ±0.009△	25	0.018 ±0.012△
Pb	100	0.096 ±0.014	180	0.116 ±0.034	207	0.125 ±0.046△	92	0.105 ±0.08△	60	0.119 ±0.026△	28	0.12 ±0.03△
Cu/Zn	100	1.04 ±0.10	180	1.67 ±0.14△	207	1.47 ±0.15△	92	1.05 ±0.29	60	1.45 ±0.54△	28	1.17 ±0.61

注：△$P<0.01$。

表 15-11-7　181 例细菌性肺炎患者血清 11 种元素含量（μg/g，$\overline{X}\pm SD$）[234]

组别 / 元素	肺炎组		对照组		P	
	男	女	男	女	男	女
Ca	103.4±15.35	107.35±17.23	110.03±21.17	122.51±17.14	<0.05	<0.001
Mg	21.05±2.71	21.30±2.78	19.98±2.51	22.07±3.05	<0.01	>0.05
Cu	1.46±0.39	1.43±0.35	1.29±0.12	1.30±0.13	<0.001	<0.01
Zn	0.87±0.19	0.90±0.17	1.29±0.15	1.3±0.20	<0.001	<0.001
Fe	1.20±0.29	1.16±0.27	1.30±0.17	1.29±0.13	<0.01	<0.001
Cr	0.018±0.008	0.021±0.014	0.06±0.005	0.017±0.007	>0.05	<0.05
Ni	0.060±0.099	0.054±0.023	0.038±0.005	0.037±0.012	<0.01	<0.001
Sr	0.033±0.018	0.033±0.017	0.032±0.007	0.036±0.011	>0.05	>0.05
Mn	0.013±0.027	0.012±0.009	0.019±0.003	0.018±0.006	<0.01	<0.001
Pb	0.116±0.034	0.130±0.116	0.103±0.019	0.101±0.018	<0.001	<0.001
Co	0.016±0.007	0.016±0.007	0.018±0.005	0.017±0.005	>0.05	>0.05

表 15-11-8　反复呼吸道感染小儿与正常对照组血清锌和免疫球蛋白含量的比较（$\overline{X}\pm S$）[235]

组别	n	血清锌（μmol/L）	IgG（g/L）	IgA（mg/L）	IgM（mg/L）
病理组	21	8.13±1.51	6.01±0.22	5.32±0.25	9.01±0.16
正常对照组	15	12.10±1.71	7.23±0.18	8.92±0.21	11.21±0.29
t		2.299	1.870	2.740	2.14
P		<0.01	>0.05	<0.01	<0.05

表 15-11-9　小儿呼吸道等疾病血 Cu，Zn 的含量[236]

病　名	例数	Cu（$\overline{X}\pm SD$）	Zn（$\overline{X}\pm SD$）
上呼吸道感染	111	1.06±0.31	0.83±0.20*
支气管肺炎	127	1.01±0.31	0.79±0.14*
支气管炎	89	1.06±0.31	0.81±0.18*
支气管哮喘	14	1.09±0.35	0.91±0.18
婴儿腹泻	16	0.96±0.27	0.82±0.16
心肌炎	35	1.19±0.33	0.94±0.21
先天性心脏病	17	1.49±0.23**	0.85±0.17
急性肾炎	41	1.08±0.39	1.05±0.60
肾病综合征	20	1.07±0.52	0.76±0.26*
特发性血小板减少性紫癜（ITP）	18	0.95±0.22*	0.90±0.18
急性淋巴细胞性白血病	26	1.31±0.59*	1.02±0.30
正常对照组	60	1.01±0.25	0.91±0.14

注：* $P<0.05$；** $P<0.001$

表 15-11-10　反复呼吸道感染病儿组与健康组元素含量比较（$\overline{X} \pm SD$，μg/mL）[236]

元素	病儿组 $n=30$	健康组 $n=40$	t	P
Zn	4.124 6±1.105 6	4.837 5±1.038 9	2.695 3	<0.01
Cu	1.205 6±0.418 9	1.102 4±0.260 4	1.181 3	>0.05
Fe	382.5±55.169 8	419.875±61.132 3	2.600 5	<0.05
Ca	68.826 6±11.317 6	70.052 5±14.238 9	0.050 8	>0.05
Mn	0.138 6±0.058 3	0.133 2±0.093 1	0.273 1	>0.05
Mg	35.156 6±6.550 3	33.952 5±6.173 1	0.062 5	>0.05

二、结核性脑膜炎、脑血管疾病

表 15-11-11　结核性脑膜炎与健康人脑脊液 6 元素测定结果（μmol/L）[237]

元素 \ 项目	Mg		Fe		Zn		Cu		Mn		V	
	n	$\overline{X} \pm S$	n	$\overline{X} \pm S$	n	$\overline{X} \pm S$	n	$\overline{X} \pm S$	n	$\overline{X} \pm S$	n	$\overline{X} \pm S$
结脑	38	1.04±0.174	36	5.71±4.25	37	0.67±0.23	36	1.25±0.50	31	0.772±0.405	33	0.158±0.0463
对照	40	1.28±0.130	36	8.74±3.69	36	0.87±0.35	40	0.97±0.36	40	0.763±0.332	31	0.156±0.0461
P		<0.01		<0.01		<0.01		<0.01		>0.05		>0.05

表 15-11-12　急性脑血管病与对照组血 Zn，Cu，Zn/Cu，Se，Cr，Mg 含量（X±SD，ng/mL）[238]

元　素	Zn	Cu	Zn/Cu	Se	Cr	Mg
正常对照组（$n=30$）	19.2±1.729	0.893±0.162	1.52±2.901	0.25±0.009	0.043±0.013	6.96±2.573
急性脑血管病组（$n=95$）	12.89±4.78	1.436±0.14	8.96±3.125	0.17±0.005	0.021±0.022	7.38±3.657
P	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

表 15-11-13　急性缺血性脑血管病与急性出血性脑血管病血 Zn，Cu，Se，Cr，Mg 含量（$\overline{X} \pm SD$，ng/mL）[238]

元素	Zn	Cu	Se	Cr	Mg
急性缺血性脑血管病（$n=72$）	13.26±3.48	1.183±0.28	0.15±0.08	0.025±0.04	27.26±7.354
急性出血性脑血管病（$n=23$）	11.09±1.49	1.586±0.20	0.18±0.05	0.018±0.02	28.78±5.268
P	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	>0.05

表 15-11-14 隐性血栓患者组及对照组的头发中微量元素测定结果（μg/g）[239]

组别 / 元素	对照组		隐性血栓患者组		P
	X ± SE	(n)	X ± SE	(n)*	
Cu	14.74 ± 0.72	(32)	12.93 ± 0.46	(42)	<0.05
Zn	172.00 ± 6.30	(28)	203.6 ± 10.20	(33)	<0.05
Mn	7.13 ± 1.43	(35)	10.30 ± 1.85	(38)	>0.05
Fe	32.65 ± 2.84	(32)	27.28 ± 1.97	(37)	>0.05
Ca	591.80 ± 49.9	(29)	594.1 ± 41.20	(38)	>0.05
Mg	73.00 ± 11.00	(32)	72.20 ± 8.80	(40)	>0.05
K	52.10 ± 7.00	(30)	52.50 ± 4.20	(30)	>0.05
Na	135.90 ± 11.30	(30)	138.90 ± 9.40	(38)	>0.05
Zn/Cu	2.80 ± 0.70		15.80 ± 0.9		<0.05

注：*（n）内数字均为倒数，下表同。

表 15-11-15 隐性血栓患者组及正常对照组的全血中微量元素测定结果（μg/g）[239]

元素	对照组	(n)	隐性血栓患者组	(n)	t	P
Zn	7.89 ± 0.82	(25)	9.53 ± 0.74	(29)	2.089	<0.05
Ca	95.91 ± 8.10	(25)	102.52 ± 10.19	(29)	0.648 6	>0.50
Sr	0.11 ± 0.01	(25)	0.14 ± 0.11	(29)	2.645 8	<0.02
Fe	762.58 ± 75.97	(25)	765.3 ± 75.68	(29)	0.036 9	>0.50
P	300.67 ± 21.03	(25)	315.41 ± 21.98	(29)	0.670 5	>0.50

表 15-11-16 隐性血栓患者组及正常对照组的血栓中的微量元素测定结果（μg/g）[239]

元素	对照组	(n)	隐性血栓患者组	(n)	t	P
Zn	0.89 ± 0.4	(12)	1.48 ± 0.77	(25)	3.594	<0.02
Ca	2.39 ± 1.38	(12)	3.62 ± 1.86	(25)	3.386 4	<0.05
Sr	0.02 ± 0.02	(12)	0.02 ± 0.01	(25)	0.431 0	>0.05
Fe	62.30 ± 51.50	(12)	103.5 ± 75.90	(25)	2.710 9	<0.02
P	24.70 ± 12.20	(12)	42.80 ± 21.00	(25)	4.325 0	<0.01

三、关 节 炎

表 15-11-17 慢性膝关节炎组血清微量元素变化（μg/mL）[240]

元素	Zn	Cu	Fe	Mn
膝关节炎组	0.801 ± 0.24	1.782 ± 0.40	1.010 ± 0.45	0.004 1 ± 0.001 8
正常对照组	1.13 ± 0.28	1.13 ± 0.18	1.505 ± 0.40	0.020 ± 0.001 7
P	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

表 15-11-18　关节病人膝关节液微量元素含量变化（M±SE，μg/mL）[241]

元素	对照组（$n=20$）	病变组（$n=20$）	元素	对照组（$n=20$）	病变组（$n=20$）
Cu	0.434 6±0.102 5	1.388 7±0.547 2**	Fe	5.251 5±1.820 1	2.622 5±2.234 9**
Zn	0.413 3±0.075 7	0.818 7±0.101 0**	Mn	89.344 3±10.889 9	107.084 0±21.108 7*
Mg	21.935 1±2.925 2	15.544 8±2.675 7**	Ca	0.068 9±0.044 0	0.052 6±0.034 5

注：1. 病变组包括骨关节炎 6 例，类风湿和感染性关节炎各 4 例，松毛虫性关节炎 2 例，色素沉着绒毛结节性关节炎和结核性关节炎各 2 例。

2. 和对照组比较，* $P<0.05$；** $P<0.01$。

表 15-11-19　人膝关节滑液膜及血浆中的锌、铜含量（M±SD）[242]

分组	n	年龄	血浆锌（mg/dL）	滑液膜锌（μg/g）	滑液膜铜（μg/g）
骨关节炎	10	60.1±7.8	101±10.2	46.8±21.7	6.7±5.7
膝外伤	14	22.2±9.3*	106.2±18.3	17.8±11.7*	6.9±4.7

注：两组比较，$P<0.01$。

四、苯 丙 酮 酸 尿 症

表 15-11-20　美国苯丙酮酸尿症患者与健康者营养指标比较（M±SE）[243]

血浆测定值	苯丙酮尿症患者	健康者	血浆测定值	苯丙酮尿症患者	健康者
Ca（mmol/L）			小学生	0.74±0.04	0.91±0.04**
学前儿童	2.35±0.04（$n=9$）	2.40±0.02（$n=28$）	成人	0.66±0.04	0.82±0.04**
小学生	2.32±0.01（$n=9$）	2.30±0.02（$n=94$）	25-羟-VD（nmol/L）		
成人	2.35±0.10（$n=8$）	2.32±0.05（$n=42$）	学前儿童	49±8	83±4**
P（mmol/L）			小学生	81±17	66±2
学前儿童	1.68±0.13	1.65±0.06	成人	63±10	67±4
小学生	1.45±0.06	1.91±0.06*	碱性磷酸酶（μmol/L）		
成人	1.13±0.06	1.65±0.06	学前儿童	1.2±0.1	2.1±0.2*
Mg（mmol/L）			小学生	0.9±0.1	1.6±0.1**
学前儿童	0.74±0.04	0.86±0.04**	成人	0.6±0.1	1.5±0.1**

注：1. 字母不同者差异有显著性，$P<0.05$。

2. * 与苯丙酮尿症患者相比，差异有显著性，$P<0.05$；** 与苯丙酮尿症患者相比，差异有显著性，$P<0.01$。

3. 各指标测定例数和血浆钙相同。

表 15-11-21 澳大利亚苯丙酮酸尿症（PKU）患儿血浆、尿中微量元素含量（M±SD）[243]

	PKU 患儿	(n)	患儿的同胞姐妹(或兄弟)	(n)		PKU 患儿	(n)	患儿的同胞姐妹(或兄弟)	(n)
Zn					尿(nmol/d)	3.86±2.77	(14)	3.71±3.07	(15)
血浆(μmol/L)	13.3±2.5	(19)	14.4±2.6	(19)	Mn				
尿(μmol/d)	4.43±2.39	(14)	4.93±1.93	(15)	血浆(μmol/L)	17.3±5.4	(15)	18.1±5.4	(15)
Cu					尿(nmol/d)	9.8±3.8	(14)	8.0±2.9	(15)
血浆(μmol/L)	19.5±4.1	(19)	19.3±2.9	(19)	Se				
尿(μmol/d)	0.26±0.20	(14)	0.21±0.17	(15)	血浆(μmol/L)	0.38±0.11	(20)*	0.82±0.15	(20)
Fe					尿(nmol/d)	58.0±34.5	(14)**	165.2±49.4	(15)
血浆(μmol/L)	14.2±7.0	(15)	15.9±5.2	(15)					

注：与患儿的同胞姐妹（或兄弟）相比较 * $P<0.001$； ** $P<0.000\,1$。

五、多发性硬化症

表 15-11-22 多发性硬化症（MS）患者的微量元素状况（M±SE）[244]

	MS (n=14)	MS 接受类甾醇治疗 (n=13)	全部 MS (n=27)	对照 (n=33)
血浆 Se（μmol/L）	1.19±0.06	1.33±0.08	1.25±0.05	1.32±0.01*
RBC Se（μmol/L）	1.97±0.08	2.21±0.20	2.06±0.09	2.00±0.03*
GSH-Px（U/gHb）	28.8±2.8	28.8±2.8	28.8±1.9	26.5±0.7*
血浆 Zn（μmol/L）	15.7±0.8	14.3±0.7	15.1±0.6	15.3±0.02
RBC Zn（μmol/gHb）	0.668±0.062	0.647±0.050	0.660±0.042	0.612±0.019
血浆 Cu（μmol/L）	26.3±1.9	26.6±1.2	26.5±1.4	26.5±0.7
RBC Cu（μmol/gHb）	0.058±0.006≠	0.038±0.004§	0.048±0.005§	0.060±0.002≠
血浆 Cu 蓝蛋白（mg/L）	383±30	384±29	383±21	350±9
RBC Zn/Cu	12.8±0.9‖	17.7±1.5‖	14.9±1.0§	10.1±0.3‖

注： * 硒测量对照组 $n=206$；≠和治疗组比较 $P<0.02$；§和对照组比较 $P<0.01$；‖互相比较 $P<0.01$。

表 15-11-23 加拿大多发性硬化症患者的发钒、发铜含量[39]

元素	观测对象	分析结果（mg/g）	说明
V	42 例对照者	0.006	正常对照者的发钒浓度比患多发性硬化症者高
	40 例多发性硬化症患者	0.003 6	
Cu	42 名正常对照者	2.9	发中的铜、碘、锰、硫、硒和钒含量均有很明显的变异
	40 名多发性硬化症患者	0.9	

六、原发性血小板减少性紫癜

表 15-11-24　原发性血小板减少性紫癜病人头发微量元素含量（M ± SE，μg/g）[245]

元素	病人（n = 35）	正常人（n = 40）	P	元素	病人（n = 35）	正常人（n = 40）	P
Ca	3 746.76 ± 2 047.84	2 919.58 ± 1 896.42		Zn	205.50 ± 60.70	205.60 ± 52.12	
Cr	0.01 ± 0.04	0.00 ± 0.01		Ce	0.44 ± 0.56	0.42 ± 0.42	
Mn	2.72 ± 2.25	2.54 ± 2.37		As	0.97 ± 1.33	1.05 ± 1.38	
Fe	15.47 ± 10.60	15.42 ± 12.10		Se	5.23 ± 22.31	1.08 ± 1.38	
Co	1.53 ± 1.81	1.06 ± 1.34		Sr	19.79 ± 15.86	17.19 ± 13.12	
Ni	3.09 ± 3.16	2.46 ± 2.83		Cu/Zn	0.036 ± 0.01	0.045 ± 0.01	
Cu	8.20 ± 2.91	10.71 ± 4.21	<0.001				

七、囊性纤维变性

表 15-11-25　法国囊性纤维变性儿童和正常儿童血浆铬含量的比较（M ± SD，μg/L）[246]

年龄	正常儿童	患病儿童	年龄	正常儿童	患病儿童
一个月	0.72 ± 0.34	0.44	2～3 岁	0.77 ± 0.09	0.75 ± 0.13
2 个月～3 个月	0.64 ± 0.41	0.67 ± 0.18	4～6 岁	0.77 ± 0.07	0.98 ± 0.14
4 个月～12 个月	0.88 ± 0.14	0.74 ± 0.06	7～14 岁	0.65 ± 0.12	0.83 ± 0.08

注：接受调查的正常儿童 115 名，患病儿童 35 名。

八、白塞氏病

表 15-11-26　美国囊性纤维变性（Cystic fibrosis）患者全血、血浆和红细胞的硒水平（M ± SD，μg/mL）[247]

	全血	血浆	红细胞
囊性纤维变性（n = 16）	0.060 ± 0.01	0.050 ± 0.01	0.075 ± 0.02
年龄配比对照（n = 13）	0.087 ± 0.01**	0.070 ± 0.01**	0.112 ± 0.01**
健康成人对照（n = 27）	0.109 ± 0.02*	0.093 ± 0.02*	0.127 ± 0.02*

注：1. 与囊性纤维变性患者组比较，** $P<0.001$；与囊性纤维变性患者组或年龄配比组比较，* $P<0.005$。
2. 囊性纤维变性患者组，年龄配比对照组及健康成人对照组的平均年龄分别为 16.8 ± 8.7 岁、15.9 ± 7.5 岁和 31.2 ± 6.0 岁。

表 15-11-27　白塞氏病患者血清中硒及免疫球蛋白含量（M ± SD）[248]

	患者（n = 25）	健康者（n = 35）
硒（mg/mL）	90.01 ± 9.94	54.24 ± 8.06**
免疫球蛋白 M（mg/mL）	1.58 ± 0.43	1.26 ± 0.29*
免疫球蛋白 G（mg/mL）	15.08 ± 2.73	10.01 ± 2.74*

注：1. 白塞氏病（Behcet's Disease）是一种生殖器溃疡、口疮及眼色素层炎的疾病。
2. 与健康者比较，* $P<0.05$；** $P<0.01$。

九、营 养 不 良

表 15-11-28 肌营养不良儿童血浆的微量元素浓度 [M（最小值－最大）][249]

分组	n	Cu (μmol/L)	Zn (μmol/L)	Fe (μmol/L)	Se (μmol/L)	Mo (μg/L)
<10 岁	14	21.1（11.4～30）	21（13.6～28.2）	15.8（6～28）	0.69（0.22～1.16）	1.83（0.1～3.8）
对照	14	16.5（11～22）	20（11～23）	17（11～22）	0.70（0.45～0.95）	1.75（0.8～2.7）
>10 岁	10	18.8（14～25.6）	18.7（11～25.2）	21（10～32）	0.51（0.23～0.72）	2.06（0.3～4）
对照	10	16.5（11～22）	20（17～23）	17（11～22）	0.70（0.45～0.95）	1.75（0.8～2.7）

表 15-11-29 土耳其蛋白质-能量营养不良儿童发中铜、锌、镁含量（M±SE，μg/g）[112]

组别	n	Cu	Zn	Mg
对照组	20	20.0±2.4	166±17.0	122±15.7
蛋白质-能量营养不良	28	12.8±1.1*	235±13.8*	201±7.7*

注：1. 调查对象 1～36 月儿童。
2. * 与对照组比较，$P<0.05$。

表 15-11-30 印度蛋白质-热量营养不良儿童补锌后的锌、铜水平（M±SE）[250]

项目 \ 组别	补锌组		安慰剂组		与健康对照 ($n=34$)
	补锌前	补锌后	给药前	给药后	
白细胞 Zn(μg/10¹⁰个细胞)	46.9±5.49(12)	107.2±13.22***	45.7±4.41(10)	70.9±8.41*	89.8±5.09
血浆 Zn(μg/dL)	80.4±9.97(13)	107.5±11.82**	83.6±10.36(12)	68.2±7.03	114.6±6.29
血浆 Cu(μg/dL)	112.1±9.49(13)	145.3±8.62**	99.1±15.35(12)	144.8±13.26*	135.6±8.48

注：1. 与给药前比较，* $P<0.05$；** $P<0.01$；*** $P<0.001$。
2. 括号内为样本数。
3. 补锌组儿童服硫酸锌药片（每片含 40mg 锌），每日 1 次，每次 1 片。

十、饮食失调、肥胖症

表 15-11-31 澳大利亚饮食失调妇女血浆锌、铜含量（M 或范围）[251]

元素 \ 类别	饮食失调患者		健康者 ($n=23$)
	补充维生素 ($n=38$)	未补充维生素 ($n=62$)	
Zn (μmol/L)	12.0（9.5～14.5）	13.0（8.0～24.0）	12.0（8.0～18.0）
Cu (μmol/L)	15.5（12.2～24.3）	15.4（5.0～29.0）	14.8（8.5～28.8）

十一、厌 食 症、异 食 症

表 15-11-32　厌食症患儿治疗前的生化指标[252]

	厌食症患儿	健康儿童（对照组）
血清蛋白（g/100mL）	5.52±0.74（154）	5.84±0.84（33）
血清白蛋白（ng/100mL）	3.86±0.66*（154）	4.1±0.2（33）
血红蛋白（g/100mL）	3.86±3.74*（168）	13.46±4.8（33）
血清 Zn（μg/100mL）	11.63±42.64*（155）	145.73±37.28（33）
血清 Cu（μg/100mL）	103.34±38.9*（155）	125.53±18.37（33）
血清 Fe 蛋白（μg/L）	12.32±9.55*（138）	26.95±13.33（33）
发 Fe（μg/g）	90.38±43.95*（184）	130.03±32.62（30）
发 Cu（μg/g）	12.34±6.8*（184）	10.28±4.88（30）

注：1. 与对照组比较，* $P<0.05$。
　　2. 括号内为样本数。

表 15-11-33　厌食症儿童补锌后生化指标的变化（M±SE）[252]

治疗情况 / 项目	补锌治疗				补锌治疗			
	n	治疗前	治疗后	差值	*n*	治疗前	治疗后	差值
血清 Fe 蛋白	47	14.4±3.54	16.81±5.19*	2.41	21	14.81±5.60	19.83±14.75*	5.02
血清 Zn（μg/100mL）	52	76.62±14.01	111.18±20.75*	25.56	24	116.97±20.84	116.55±32.79	−0.42
发锌（μg/g）	60	71.47±15.49	101.86±40.18*	30.39	24	120.73±28.79	119.73±56.30	−1.0

注：与治疗前比较，* $P<0.05$。

十二、佝 偻 病

表 15-11-34　土耳其佝偻病儿童发中铜、锌、镁含量（M±SE，μg/g）[12]

组别	*n*	Cu	Zn	Mg
对照组	20	20.0±2.4	166±17.0	122±15.7
佝偻病	18	11.2±1.0*	205±15.3*	71±6.4*

注：1. 调查对象为 1～36 月儿童。
　　2. * 与对照组比较，$P<0.05$。

表 15-11-35　佝偻病儿童与正常儿童发锌含量比较（M±SE，μg/g）[253]

年龄（岁）	正常儿童（*n*=200）	佝偻病儿童（*n*=305）	*P*	年龄（岁）	正常儿童（*n*=200）	佝偻病儿童（*n*=305）	*P*
～$\frac{1}{2}$	77.75±37.86	60.54±32.56	<0.01	～2	95.58±26.15	76.21±41.37	<0.01
～1	92.73±25.46	56.05±24.60	<0.01	～3	114.70±22.37	92.73±45.28	<0.01

表 15-11-36　佝偻病患儿与正常儿童发中锌元素含量比较[254]

	总例数	6 个月～			2 岁～			3 岁～			4 岁～			5 岁～12 岁		
		n	$\overline{X}$	S	*n*	$\overline{X}$	S	*n*	$\overline{X}$	S	*n*	$\overline{X}$	S	*n*	$\overline{X}$	S
正常儿童	276	40	99.51	30.62	30	106.68	28.47	40	105.2	26.68	30	106.92	32.6	136	128.24	41.47
男佝偻病	206	49	72.71	32.57	35	76.46	41.31	44	62.8	22.7	32	70.09	30.72	46	77.9	32.85
t			3.96			3.38			7.87			4.83			7.47	
P			<0.01			<0.01			<0.01			<0.01			<0.01	
正常儿童	185	40	98.06	30.99	40	92.35	29.2	20	116.56	38.72	20	105.25	31.04	65	125.2	32.2
男佝偻病	163	45	56.44	21.57	49	65.27	33.62	19	56.16	23.26	20	61.1	22.59	30	73.17	35.8
t			7.25			4			5.87			5.14			7.19	
P			<0.01			<0.01			<0.01			<0.01			<0.01	

十三、外伤手术和烧伤

表 15-11-37　58 例经受手术创伤小儿血清锌与血清铜含量的变化（$\overline{X}\pm SD$，μg/100mL）[255]

时间 / 元素	术前最后一天	术后		
		第一天	第三天	第七天
Zn	120.38±23.56	101.32±34.52**	115.32±31.86*	125.98±32.31*
Cu	148.42±29.68	139.56±34.82*	149.68±40.85	154.96±33.56

注：* *P*<0.05，** *P*<0.01。

表 15-11-38　35 例经受小手术创伤小儿血清锌与血清铜含量的变化（$X\pm SD$，μg/100mL）[255]

时间 / 元素	术前最后一天	术后		
		第一天	第三天	第七天
Zn	129.89±32.88	119.23±34.56*	134.58±23.43	131.56±23.34
Cu	105.87±32.49	109.43±42.89	105.34±43.89	99.89±51.25

注：* *P*<0.05。

表 15-11-39　23 例经受大手术创伤小儿血清锌与血清铜含量的变化（$X\pm SD$，μg/mL）[255]

时间 / 元素	术前最后一天	术后			
		第一天	第三天	第七天	第十四天
Zn	132.46±29.89	103.87±32.19**	105.43±35.49**	121.59±34.32*	140.52±23.49
Cu	153.42±31.52	131.59±32.33**	149.53±37.59	151.23±38.43	152.12±38.90

注：* *P*<0.05，** *P*<0.01。

表 15-11-40　外科手术病人的微量元素状况（M ± SE，$n = 13$）[256]

时间	血清 Zn（μg/dL）	血清 Cu（μg/dL）	血清运铁蛋白（mg/dL）	血清铜蓝蛋白（mg/dL）	尿 Zn（μg/12h）	尿 Cu（μg/12h）
手术前	97.9 ± 5.4	127.1 ± 5.0	264.4 ± 16.3	37.1 ± 0.95	248.5 ± 51.7	66.9 ± 23.2
手术后						
第 1 天	69.4 ± 5.9	125.3 ± 3.6	224.5 ± 17.9	35.9 ± 1.56	1 043.2 ± 406.4	170.3 ± 89.1
第 2 天	74.6 ± 5.2	130.3 ± 5.2	191.8 ± 18.8	39.5 ± 2.22	406.1 ± 122.2	92.0 ± 35.1
第 3 天	75.8 ± 5.4	137.8 ± 5.8	166.0 ± 15.3	41.6 ± 3.18	418.0 ± 105.9	82.8 ± 18.4
第 5 天	97.4 ± 10.2	149.6 ± 6.3	180.0 ± 13.1	44.6 ± 3.10	401.1 ± 61.1	83.4 ± 18.5
第 7 天	96.8 ± 7.7	146.7 ± 6.0	193.6 ± 12.5	46.8 ± 4.06	418.0 ± 65.2	69.8 ± 16.9
第 9 天	96.1 ± 6.6	151.0 ± 6.0	239.7 ± 11.1	47.5 ± 2.77	383.6 ± 46.4	

表 15-11-41　35 例阻塞性黄疸患者手术前、后血清铜、锌、铁含量测定结果
（μg/g，X ± S）[257]

项目	术前	术后	P
Cu	1.519 2 ± 0.447 3	1.067 5 ± 0.286 9	<0.001
Zn	0.772 4 ± 0.179 5	1.024 2 ± 0.172 9	<0.001
Fe	1.117 3 ± 0.295 2	1.637 4 ± 0.410 8	<0.001

表 15-11-42　35 例阻塞性黄疸患者手术前、后尿液铜、锌、铁测定结果
（μg/g，$\bar{X}$ ± S）[257]

项目	术前	术后	P
Cu	0.019 6 ± 0.023 0	0.016 8 ± 0.017 3	>0.05
Zn	0.281 7 ± 0.068 7	0.677 9 ± 0.142 1	<0.001
Fe	1.189 3 ± 0.257 2	1.966 7 ± 0.409 0	<0.001

表 15-11-43　芬兰胃肠手术病人铁剂治疗 6 周后机体铁贮存状况（M ± SD）[258]

组别	血清铁蛋白（μg/L）	血清 Fe（μmol/L）	血清运铁蛋白（μmol/L）	组别	血清铁蛋白（μg/L）	血清 Fe（μmol/L）	血清运铁蛋白（μmol/L）
铁剂治疗组：				对照组：			
男（$n = 16$）	35 ± 13**	18 ± 5*	43 ± 7.3	男（$n = 16$）	11 ± 8	14 ± 5	42 ± 1.9
女（$n = 16$）	30 ± 10**	17 ± 7*	41 ± 10	女（$n = 16$）	13 ± 11	14 ± 5	46 ± 8.3

注：1. 给病人补充 $FeSO_4$（80mg Fe^{2+}），每天三次，共 6 周。
　　2. 与对照组比较；* $P<0.01$；** $P<0.001$。

十四、艾滋病和 HIV 感染

表 15-11-44　艾滋病患者体内硒水平（M ± SD）[259]

参　数	AIDS（$n = 13$）	ARC（$n = 8$）	正常（$n = 14$）	差异[a]
血清 Se（μg/mL）	0.035 ± 0.002	0.044 ± 0.003	0.065 ± 0.001[b]	$P<0.000\ 1$
全血 Se（μg/mL）	0.054 ± 0.003	0.060 ± 0.004	0.090 ± 0.001[c]	$P<0.000\ 1$
红细胞 Se（μg/mL）	0.099 ± 0.009 （$n = 11$）	0.088 ± 0.007 （$n = 7$）	0.122 ± 0.002[d]	$P<0.002$
GSH-Px（U/mgHb）	28.9 ± 1.4	38.4 ± 6.9	52.3 ± 1.7[e]	$P<0.000\ 1$

注：a. 方差分析所得。
　　b. 与 AIDS 组比，$P<0.02$。
　　c. 与 AIDS 组或 ARC 组比 $P<0.000\ 1$
　　d. 与 AIDS 组比，$P<0.02$；与 ARC 组比，$P<0.000\ 1$。
　　e. 与 AIDS 组比，$P<0.000\ 1$；与 ARC 组比，$P<0.02$。
　　AIDS—艾滋病；ARC—前艾滋病；GSH-Px—谷胱甘肽过氧化物酶。

表 15-11-45 美国艾滋病（AIDS）患者血硒水平（M±SD，μg/mL）[260]

组别	AIDS 患者组 (n=12)	对照组 (n=27)
红细胞 Se	0.099±0.03*	0.13±0.02
血浆 Se	0.043±0.01**	0.095±0.016
全血 Se	0.064±0.016**	0.109±0.015

注：与对照组比较，*P<0.005；**P<0.001。

表 15-11-46 艾滋病患者血清 Se，Zn，Cu 含量[261]

组别	所有病人 n=80	组 I n=19	组 II n=61
Se μg/L	48±17	41±11.6	51±16
Zn mg/L	1±0.18	1.4±0.2	1±0.18
Cu mg/L	1.2±0.3	1.3±0.4	1.2±0.2

注：组 I 为已去逝病人；组 II 为存活者。

表 15-11-47 慕尼黑人类免疫缺陷病毒（HIV）感染者血清元素含量（M±SD，μg/mL）[262]

元素	健康者（n=26）	HIV 感染者（n=59）	元素	健康者（n=26）	HIV 感染者（n=59）
Ca	12.1±16.4	48.5±54.0*	Mg	19.6±2.7	19.3±2.7
Cu	0.84±0.29	5.51±5.8*	P	133.3±27.3	102.5±19.4*
Fe	1.21±0.38	6.51±7.4*	Se	0.076±0.015	0.062±0.015*
K	191.5±28.7	200.0±7.4	Zn	1.20±0.24	1.21±0.33

注：与健康者比较，*P<0.05。

表 15-11-48 过敏性患者与健康人发微量元素比较（$\overline{X}$±SD，μg/g）[263]

	健康组 n=30	过敏性患者 n=49	P		健康组 n=30	过敏性患者 n=49	P
Cr	0.85±0.37	0.82±0.53	>0.05	Zn	135.94±56.83	83.37±42.58	<0.01
Mn	4.32±0.84	4.17±1.28	>0.05	Cu/Zn	0.09±0.05	0.18±0.07	<0.01
Ni	0.74±0.25	0.35±0.27	<0.01	Pb	1.54±0.94	8.61±4.27	<0.01
Fe	15.38±5.94	13.85±4.79	>0.05	Se	0.18±0.12	0.14±0.11	>0.05
Cu	12.41±6.23	14.93±5.81	>0.05	Sr	6.41±3.28	1.13±0.98	<0.01

十五、小儿智力障碍

表 15-11-49　轻度智低儿童和对照组头发、尿中微量元素含量（μg/g）[265]

元素	柞水		紫阳		安康	
	实验组	对照组	实验组	对照组	实验组	对照组
	X̄±SD（48 人）	X̄±SD（48 人）	X̄±SD（23 人）	X̄±SD（17 人）	X̄±SD（35 人）	X̄±SD（31 人）
Mg	99.67±75.79	72.78±41.41				
V	0.23±0.15	0.17±0.02				
Cr	1.60±0.30	1.57±0.34				
Mo	0.97±0.56	1.25±0.85				
Mn	9.45±5.86	5.16±2.44**	2.98±1.44	1.37±0.64**	1.97±1.22	1.26±0.58**
Fe	35.02±12.78	31.31±8.92	19.63±7.21	20.01±6.90	13.59±6.42	13.94±5.88**
Co	0.54±0.25	0.43±0.22	0.51±0.21	0.37±0.20		
Ni	0.57±0.41	0.99±0.64**				
Cu	7.93±1.10	7.69±0.58	5.41±1.01	5.37±0.81	1.38±0.25	1.58±0.25**
Zn	132.14±23.71	123.21±24.13	54.21±11.70	48.37±13.65	11.21±3.05	16.24±5.01**
Ti	1.63±0.96	1.29±0.45				
Cd	0.25±0.17	0.17±0.14				
Al	52.92±17.77	43.36±14.75*				
Sr	4.66±3.25	3.66±2.00	4.32±3.21	3.41±1.92		
Li	0.22±0.33	0.11±0.01				
F			4.40±1.59	2.63±0.74*		
Pb					0.86±0.43	0.62±0.36**

注：* $P<0.05$，** $P<0.01$。

十六、疟　　疾

表 15-11-50　疟疾儿童的铁状况（M±SD）[264]

指标	疟疾阳性（n）	疟疾阴性（n）
Hb（mol）	80±14.1（11）	92.9±12.65（36）
血清 Fe（μmol/L）	31.45±5.02（3）	10.95±15.03（25）
运铁蛋白饱和度（%）	44.71±8.93（3）	17.89±6.45（25）
血清铁蛋白（ng/mL）	31.17±0.0（3）	19.85±31.50（25）

注：观察对象为新几内亚疟疾流行区 1 岁儿童。

参 考 文 献

[1] 鲍善芬等，(1987)，微量元素，(3)，50.
[2] 张洪翔等，(1988)，微量元素，(4)，33.
[3] 张延年等，(1990)，微量元素，(1)，34.
[4] Jian V K et al.，(1991)，*Biol. Trace Element Res.*，**31** (3)，320.
[5] Winnefeld et al.，(1993)，*Biol. Trace Element Res.*，**10** (2)，91.
[6] 汪勇先等，(1986)，微量元素，(2)，16.
[7] 程薇莉等，(1995)，微量元素与健康研究，**12** (4)，15.
[8] 章慧双等，(1994)，微量元素与健康研究，**11** (2)，21.
[9] Oster O et al.，(1990)，*Biol. Trace Element Res.*，**24** (2)，99.
[10] 宁选等，(1987)，微量元素，(1)，20.
[11] 李春盛等，(1986)，营养学报，**8** (4)，322.
[12] Donma O et al.，(1990)，*Biol. Trace Element Res.*，**24** (1)，42.
[13] 肖进等，(1990)，微量元素，(1)，32.
[14] 叶芬等，(1992)，微量元素与健康研究，(4)，16.
[15] Sukumar A et al.，(1992)，*Biol. Trace Element Res.*，**34** (1)，95.
[16] 季祥武等，(1990)，营养学报，**12** (1)，38.
[17] 陈莉华等，(1991)，营养学报，**132** (2)，175.
[18] 王兆军等，(1991)，微量元素，(3)，17.
[19] 李文明等，(1992)，微量元素与健康研究，(3)，54.
[20] Gianfranco et al.，(1995)，*Biol. Trace Element Res.*，**49**，101.
[21] 刘旭新等，(1995)，微量元素与健康研究，**12** (4)，23.
[22] 杨汉勤等，(1994)，微量元素与健康研究，**11** (1)，20.
[23] 张贤芳等，(1994)，微量元素与健康研究，**11** (2)，33.
[24] Uza Get al.，(1985)，*Biol. Trace Element Res.*，**8** (3)，171.
[25] 武湘云等，(1992)，微量元素与健康研究，(3)，20.
[26] 叶如美等，(1992)，微量元素与健康研究，(3)，18.
[27] 吴燕莉等，(1991)，微量元素，(3)，24.
[28] Winnefeld et al.，(1993)，*Biol. Trace Element Res.*，**10** (2)，91.
[29] 杨时等，(1995)，微量元素与健康研究，**12** (1)，17.
[30] Braganza J M et al.，(1988)，*Trace Elements in Medicine*，**5** (2)，79.
[31] 李全明等，(1992)，微量元素与健康研究，**9** (3)，16.
[32] 焦苑等，(1991)，微量元素，(3)，20.
[33] Ishihara N et al.，(1988)，*Trace Elements in Medicine*，**5** (4)，181.
[34] Narvarro Mc et al.，(1986)，*Trace Elements in Medicine*，**3** (4)，164.
[35] Robberrecht HJ et al.，(1984)，*Clinica Chemica Acta*，**136**，107.
[36] Akesson B，(1987)，*Trace Elements in Medicine*，**4** (2)，77.
[37] Johansson U et al.，(1986)，*Brit. J. Nutr.*，**55**，227.
[38] Laursen J et al.，(1990)，*Trace Elements in Medicine*，**7** (3)，118.
[39] Richard A P et al.，(1983)，Trace Elements，Hair Analysis and Nutrition，Keats Publishing Inc，New Canaan，CT.
[40] 杨庆安等，(1994)，微量元素与健康研究，**11** (3)，19.
[41] 黄永兰等，(1994)，微量元素与健康研究，**11** (1)，61.
[42] 刘晓光等，(1990)，白求恩医科大学学报，**16** (5)，478.
[43] 鲍善芬等，(1987)，微量元素，(3)，50.
[44] 潘其民等，(1988)，微量元素，(3)，31.
[45] 莫志平等，(1993)，微量元素，**10** (2)，12.
[46] 张献清，(1989)，微量元素，(13)，63.
[47] 孔祥瑞，(1987)，微量元素，(3)，31.

[48] 徐雪梅等，(1992)，微量元素与健康研究，(4)，5.
[49] 陆军等，(1995)，微量元素与健康研究，**12** (4)，20.
[50] 李荣等，(1990)，微量元素，(4)，56.
[51] 高庆茵等，(1988)，微量元素，(2)，27.
[52] 朱宁等，(1995)，微量元素与健康研究，**12** (3)：21.
[53] Clyne N et al.，(1989)，*Trace Elements in medicine*，**6** (1)，37.
[54] Romero R A et al.，(1990)，*Trace Elements in medicine*，**7** (4)，126.
[55] Navarro J A et al.，(1989)，*Trace Elements in medicine*，**6** (2)，70.
[56] Turan B et al.，(1992)，*Biol. Trace Element Res*，**33**，98.
[57] Vyver F L V et al.，(1986)，*Trace Elements in Medicine*，**3** (2)，52.
[58] Jervis，R E，(1994)，*Biol. Trace Element Res.*，**43～45**，339.
[59] 潘健涛等，(1995)，微量元素与健康研究，**12** (3)，23.
[60] kuroda M et al.，(1988)，*Trace elements in Medicine*，**5** (3)，99.
[61] Mihailovic m et al.，(1992)，*Biol. Trace Element Res.*，**33**，75.
[62] Stein G et al.，(1987)，*Trace Elements in Medicine*，**4** (3)，120.
[63] Mayer D R et al.，(1993)，*Biol. Trace Element Res.*，**37** (1)，31.
[64] 史菊妹，(1989)，微量元素，(4)，17.
[65] 梅和珊，(1992)，微量元素，(1)，30.
[66] 关婷等，(1995)，微量元素与健康研究，12 (2)，58.
[67] Ajayi G，(1993)，*Trace Elements in Medicine*，**10** (3)，152.
[68] 徐世侠等，(1994)，微量元素与健康研究，11 (1)，47.
[69] Nikolov V et al.，(1993)，*Trace Elements in Medicine*，**10** (2)，77.
[70] 苟普仁等，(1984)，微量元素，(2)，35.
[71] 吴德成，(1986)，微量元素，(1)，26.
[72] 姜会敏等，(1990)，卫生研究，**19** (6)，33.
[73] Cavdar A O et al.，(1991)，*Trace Elements in Medicine*，**30** (1)，84.
[74] 陈泽芝等，(1994)，微量元素与健康研究，**11** (1)，62.
[75] Cavdar A O et al.，(1986)，*Trace Elements in Medicine*，**3** (3)，130
[76] Gialanella G C et al.，(1989)，*Trace Elements in Medicine*，**6** (4)，154.
[77] 高崎登等，(1986)，医学与生物学，**112** (5)，243.
[78] 杨森基等，(1990)，微量元素，(4)，49.
[79] 务学正等，(1989)，微量元素，(2)，26.
[80] 宾能文，(1992)，中国营养学会第六届学术会议论文摘要汇编，**10**，134.
[81] Corrigan F M et al.，(1987)，*Trace Elements in Medicine*，**4** (3)，117.
[82] Zatta P et al.，(1993)，*Trace Elements in Medicine*，**10** (2)，87.
[83] Jolly D H et al.，(1993)，*Trace Elements in Medicine*，**10** (4)，194.
[84] Naylor G J et al.，(1989)，*Trace Elements in Medicine*，**6** (3)，93.
[85] Corrigan F M，(1991)，*Trace Elements in Medicine*，**8** (1)，1.
[86] Plantin L O et al.，(1987)，*Trace Elements in Medicine*，**13**，70.
[87] 凌绍森等，(1991)，国外预防医学，(1)，48.
[88] 陈秀娜等，(1987)，微量元素，(2)，12.
[89] 刘桂成等，(1995)，微量元素与健康研究，**12** (1)，21.
[90] Corrigan F M et al.，(1991)，*Trace Elements in Medicine*，**8** (4)，199.
[91] Durosinmi M A，(1994)，*Biol. Trace Element Res.*，**43～45**，359.
[92] Narang R L et al.，(1992)，*Trace Elements in Medicine*，**9** (1)，43.
[93] 秦俊法等，(1993)，微量元素与健康研究，**10** (2)，16.
[94] 刘格波等，(1991)，营养学报，**13** (1)，47.
[95] 黎南中等，(1991)，微量元素，(2)，23.
[96] 梅月华等，(1991)，微量元素，(2)，17.

[97] Winterberg B et al., (1989), *Trace Element in Medicine*, **6** (4), 174.
[98] Car N et al., (1992), *Biol. Trace Element Res.*, **32**, 328.
[99] 李文明等, (1992), 微量元素与健康研究, (3), 54.
[100] Aharoni A et al., (1992) *Am. J. Clin, Nutr.*, **55** (1), 105.
[101] 张修彦, (1988), 微量元素, (4), 47.
[102] 程南征等, (1986), 营养学报, **8** (1), 37.
[103] Earle K E et al., (1989), *AM. J. Clin. Nutr.*, **49**, 685.
[104] EL-Amrz F A, (1994), *Biol. Trace Element Res.*, *Volumes* **43～45**, 386.
[105] 徐淑芬等, (1994), 微量元素与健康研究, **11** (2), 54.
[106] 邓岩辉等, (1994), 微量元素与健康研究, **11** (1), 31.
[107] 刘建宏等, (1994), 微量元素与健康研究, **11** (2), 56.
[108] 余运昌, (1987), 微量元素, (3), 43.
[109] 孔祥瑞, (1987), 微量元素, (3), 31.
[110] 孙玉萍等, (1991), 中华儿科杂志, **29** (1), 27.
[111] Adelekan D et al., (1990), *Am. J. Clin. Nutr.*, **51**, 454.
[112] Donma O et al., (1990), *Biol. Trace Element Res.*, **24** (1), 42.
[113] Oluwole A F, (1990), *Biol Trace Element Res.*, *Volumes* **26～27**, 481.
[114] 何志谦, (1988), 人类营养学, 人民卫生出版社, 北京, 317.
[115] Johnson M A et al., (1990), *J. Nutr.*, **120**, 1480.
[116] 郭丽, (1991), 白求恩医科大学学报, **17** (4), 369.
[117] 曾苏等, (1991), 微量元素, (4), 13.
[118] 商福等, (1993), 微量元素与健康研究, **10** (4), 11.
[119] Pineau A et al., (1992), *Biol. Trace Element Res.*, **32**, 136.
[120] 梁峰等, (1994), 微量元素与健康研究, **11** (3), 44.
[121] 刘维强等, (1995), 微量元素与健康研究, **12** (4), 22.
[122] 李运良等, (1992), 微量元素与健康研究, (3), 38.
[123] 王晖等, (1992), 微量元素与健康研究, (3), 22.
[124] Kuraner T et al., (1991), *Biol. Trace Element Res.*, **31** (1), 46.
[125] 王晖等, (1995), 微量元素与健康研究, **12** (4), 18.
[126] 蔡若冰, (1994), 微量元素与健康研究, **11** (1), 25.
[127] 孟洪弟等, (1994), 微量元素与健康研究, **11** (3), 60.
[128] Hannda K et al., (1987), *Biol. Trace Element Res.*, **14** (3), 174.
[129] 张书元等, (1989), 微量元素, (3), 17.
[130] Muller W et al., (1988), *Trace Element in Medicine*, **5** (3), 109.
[131] 张天锡等, (1988), 微量元素, (3), 26.
[132] EL-Yazigi A et al., (1992), *Trace Element in Medicine*, **9** (4), 184.
[133] 刘承勇等, (1995), 微量元素与健康研究, **12** (3), 11.
[134] 罗冬秀等, (1989), 微量元素, (4), 20.
[135] 钟赛贤等, (1991), 环境与健康杂志, **8** (5), 224.
[136] 李少挺等, (1991), 微量元素, (1), 36.
[137] 俞伦银, (1988), 国外医学医学地理分册, (1), 1.
[138] Tsunehiro Oyama, (1994), *Biol. Rrace Element Res.*, **42**, 118～120.
[139] 胡亚军等, (1994), 营养学报, **16** (3), 261～263.
[140] Lino Piceinini, (1996), *Biol. Trace Element Res.*, **51**, 27.
[141] 张秀兰等, (1993), 微量元素与健康研究, **10** (4).
[142] 安长新等, (1993), 微量元素与健康研究, **10** (4), 21.
[143] 邓洪等, (1994), 微量元素与健康研究, **11** (3), 41.
[144] 朱又华等, (1994), 微量元素与健康研究, **11** (1), 17.
[145] 韩存芝等, (1995), 营养学报, **17** (4), 432.

[146] 刘平生等，(1995)，微量元素与健康研究，**12** (4)，28.
[147] 张秀兰等，(1990)，微量元素，(4)，45.
[148] 黄家琛等，(1988)，微量元素，(2)，20.
[149] 德齐摘译，(1986)，国外医学医学地理分册，(3)，144.
[150] 刘晓光等，(1990)，白求恩医科大学学报，**16** (5)，478.
[151] 郭俊生等，(1993)，营养学报，**15** (3)，318~321.
[152] 张丽生等，(1988)，微量元素，(1)，84.
[153] Okuno T et al.，(1988)，*Trace Elements in Medicine*，**5** (3)，130.
[154] Burney P G J et al.，(1989)，*AM. J. Clin. Nutr.*，**49**，897.
[155] Narang A P S et al.，(1990)，*Trace Elements in Medicine*，**7** (3)，128.
[156] Devic M et al.，(1992)，*Biol. Trace Element Res.*，**33**，92.
[157] 师长宏，(1995)，微量元素与健康研究，**12** (4).
[158] 王志新等，(1994)，微量元素与健康研究，**11** (3)，15.
[159] Rauhamaa H M et al.，(1993)，*Trace Elements in Medicine*，**10** (1)，14.
[160] 许崇辉等，(1991)，微量元素，(1)，20.
[161] 芮立新等，(1995)，微量元素与健康研究，**12** (1)，18.
[162] 刘桂成等，(1995)，微量元素与健康研究，**12** (2)，13.
[163] Garg A N，(1995)，*Biol. Trace Element Res.*，**46**，191.
[164] Yücel et al.，(1994)，*Biol. Trace Element Res.*，**40**，34.
[165] 顾纪容等，(1994)，微量元素与健康研究，**11** (3)，23.
[166] Napolitano M et al.，(1992) *Trace Elements in Medicine*，**9** (2)，63.
[167] Pcurelli et al.，(1991)，*Trace Elements in Medicine*，**8** (3)，131.
[168] Pcurelli et al.，(1992)，*Trace Elements in Medicine*，**9** (1)，16.
[169] 王征等，(1986)，微量元素，(3)，38.
[170] 白之娟等，(1990)，微量元素，(1)，27.
[171] Simonoff M et al.，(1988)，*Trace Elements in Medicine*，**5** (2)，64.
[172] 汪丽珠等，(1991)，微量元素，(1)，25.
[173] Wouwe J P et al.，(1991)，*Biol. Trace Element Res.*，**30** (3)，201.
[174] 石庆之，(1991)，中华血液学杂志，**12** (1)，3.
[175] Po Lau Leung，(1995)，*Biol Trace Element Res.*，**51**，262.
[176] Durosinmi M A，(1994)，*Biol. Trace Element Res.*，**43~45**，353.
[177] 杨光圻，(1989)，中国地方病学杂志，**8** (5)，275.
[178] 相有章等，(1988)，中国地方病学杂志，**7** (3)，168.
[179] 相有章等，(1990)，中国地方病学杂志，**9** (5)，289.
[180] 李芳生等，(1982)，营养学报，**4** (3)，222.
[181] 徐光禄等，(1982)，营养学报，**4** (3)，184.
[182] 杨光圻等，(1985)，卫生研究，**14** (5)，26.
[183] 朱莲珍等，(1982)，营养学报，**14** (3)，230.
[184] 刘年庆等，(1992)，中国地方病学杂志，**11** (1)，49.
[185] 周葆初，(1987)，营养学报，**9** (2)，112.
[186] 杨光圻等，(1990)，卫生研究，**19** (2)，25.
[187] 周葆初等，(1986)，中国地方病学杂志，**5** (2)，100.
[188] 杨光圻，(1982)，营养学报，**4** (3)，22.
[189] 杜明等，(1982)，营养学报，**4** (3)，278.
[190] 姜祯善等，(1989)，中国地方病学杂志，**8** (1)，44.
[191] 白迎彬等，(1988)，中国地方病学杂志，**7** (3)，145.
[192] 屈福荣等，(1993)，微量元素与健康研究，**10** (4)，49.
[193] 莎日等，(1988)，中国地方病学杂志，**7** (5)，292.
[194] 李芳生等，(1990)，中国地方病学杂志，**9** (2)，72.

[195] 吴敦虎等，(1990)，中国地方病学杂志，**9**（2），102.
[196] 吕社民等，(1989)，中国地方病学杂志，**8**（3），156.
[197] Levander O A，(1987)，AIN Symposium Proc. Nutr. 67.
[198] 张建军等，(1988)，中国地方病学杂志，**7**（4），214.
[199] 王志武等，(1985)，中国地方病学杂志，**4**（4），332.
[200] 西安医科大学，大骨节病“七五”项目专题研究组，(1990)，中国地方病学杂志，**9**（2），117.
[201] 白恩等，(1990)，中国地方病学杂志，**9**（2），84.
[202] 于志恒等，(1987)，中国地方病学杂志，**6**（6），332.
[203] 严雨富等，(1985)，中国地方病学杂志，**4**（4），337.
[204] 王世英，(1988)，中国地方病学杂志，**7**（5），295.
[205] Thilly C H et al.，(1992)，*Biol. Trace Element Res.*，**32**，236.
[206] 郁金声等，(1986)，中国地方病杂志，**5**（4），300.
[207] Vanderpas J B et al.，(1990)，*AM. J. Clin. Nutr.*，**52**，1087.
[208] 安长新等，(1991)，中国地方病学杂志，**10**（1），47.
[209] 顾锡坤等，(1988)，中国地方病学杂志，**7**（1），32.
[210] 何绍钧等，(1993)，中国地方病学杂志，**12**（1），39.
[211] 张可满等，(1993)，中国地方病学杂志，**12**（2），95.
[212] Mocan M I et al.，(1992)，*Trace Elements in Medicine*，**9**（2），60.
[213] 刘丽雪等，(1993)，微量元素与健康研究，**10**（2），22.
[214] 李桂芬等，(1991)，微量元素，(2)，59.
[215] Vanderpas J B et al.，(1990)，*Am. J. Clin. Nutr*，**52**，1087.
[216] 陈志辉等，(1993)，环境与健康杂志，**10**（2），102～104.
[217] Mocan M I et al.，(1993)，中国地方病学杂志，10（1），37.
[218] 曹守仁，(1991)，中国地方病学杂志，**10**（6），371.
[219] 戴国钧等，(1988)，中国地方病学杂志，**7**（3），157.
[220] 张杏初等，(1984)，中国地方病学杂志，**3**（4），262.
[221] 李福成等，(1992)，环境与健康杂志，**9**（3），128.
[222] 王湘兵等，(1988)，中国地方病学杂志，**7**（4），197.
[223] 黄利华等，(1993)，中国地方病学杂志，**12**（1），41.
[224] 钱立群等，(1991)，中国地方病学杂志，**10**（6），329.
[225] 崔道林等，(1991)，环境与健康杂志，**8**（3），138.
[226] 边建朝等，(1992)，中国地方病学杂志，**11**（6），337.
[227] 李福成等，(1992)，环境与健康杂志，**9**（3），128.
[228] 黄英等，(1991)，微量元素，(3)，28.
[229] 罗冬秀等，(1989)，微量元素，(4)，20.
[230] 王艳芳等，(1992)，微量元素，(1)，17.
[231] 黄碧霞等，(1992)，微量元素与健康研究，(4)，10.
[232] 高琦等，(1994)，微量元素与健康研究，**11**（1），38.
[233] 李少挺等，(1994)，微量元素与健康研究，**11**（3），58.
[234] 韩仁成等，(1994)，微量元素与健康研究，**11**（2），19.
[235] 康国贵等，(1995)，微量元素与健康研究，**12**（3），69.
[236] 黄图等，(1994)，微量元素与健康研究，**11**（3），60.
[237] 禹萍等，(1994)，微量元素与健康研究，**11**（1），29.
[238] 孙秀卿等，(1994)，微量元素与健康研究，**11**（3），28.
[239] 谭延康等，(1994)，微量元素与健康研究，**11**（1），33.
[240] 宫明智等，(1995)，微量元素与健康研究，**12**（3），13.
[241] 林昂如等，(1993)，微量元素与健康研究，**10**（2），20.
[242] Brik R et al.，(1992)，*Trace Elements in Medicine*，**9**（3），128.
[243] Reilly C et al.，(1990)，*Am. J. Clin. Nutr.*，**52**，159.

[244] Smith D K et al., (1989), *Am. J. Clin. Nutr.*, **50**, 136.
[245] 胡德胜等, (1992), 微量元素, (1), 19.
[246] Dougle D et al., (1992), *Biol. Trace Elements Res.*, **32**, 55.
[247] Dworkin B et al., (1987), *J. Parenteral & Enteral Nutr.*, **11** (1), 39.
[248] Delilbasi E et al., (1991), *Biol. Trace Element Res.*, **28** (1), 23
[249] Voirin J et al., (1989), *Trace Elements in Medicine*, **6** (4), 166.
[250] Hemalatha P et al., (1993), *Eur. J. Clin. Nutr.*, **47** (6), 397.
[251] Alison C et al., (1990); *Trace Elements in Medicine*, **7** (3), 131.
[252] 冯建英等, (1993), 营养学报, **15** (1), 48.
[253] 胡莜璐, (1992), 微量元素与健康研究, (4), 58.
[254] 陈曾绂等, (1995), 微量元素与健康研究, **12** (2), 20.
[255] 崔瑞耀等, (1995), 微量元素与健康研究, **12** (4), 25.
[256] Mcmurry M P et al., (1993), *Am. J. Clin. Nutr.*, **55** (5), 1000.
[257] 李全民等, (1995), 微量元素与健康研究, **12** (2), 14.
[258] Harjn E et al., (1986), *J. Parenteral & Enteral Nutr.*, **10** (1), 68.
[259] 孙恩杰, 1990, 微量元素, (1), 2.
[260] Dwokin B M et al., (1986), *J. Parenteral & Enteral Nutr.*, **10** (4), 406.
[261] Allavena C, (1995), *Biol. Trace Element Res.*, **47**, 136.
[262] Beck KW et al., (1990), *Biol. Trace Element Res.* **25** (2), 91.
[263] 董涓, 1995, 微量元素与健康研究, **12** (1), 24.
[264] Alison C et al., (1990), *Trace Elements in Medicine*, **7** (3), 131.
[265] 刘树强等, (1994), 微量元素与健康研究, **11** (2), 36.
[266] 吕以查等, (1993), 微量元素与健康研究, **1** (4), 17.
[267] Rokita E et al., (1989), *Trace Elements in Medicine*, **6** (2), 83.
[268] Uza G et al., (1989), *Biol. Trace Element Res.*, **20** (3), 203.
[269] Faure H et al., (1991), *Biol. Trace Element Res.*, **30** (1), 40.
[270] Pcurelli PV et al., (1992), *Trace Elements in Medicine*, **9** (1), 16.

第十六章　生物微量元素标准物质

标准物质（Reference Materials）是经过严格表征的均匀物质。其主要用途有：

（1）作为校正测量系统的标准

（2）用于确定新分析方法的准确度和精密度，从而判断该方法的可靠性。

（3）在质量管理中，利用标准物质的分析可以检验常规分析与现场分析的准确性。

生物标准物质包括人、动物、植物等多种生物样品。它的研制应符合如下要求：

（1）必须保证组分均匀、稳定；同一批标准物质的均匀性必须通过可靠的检验和鉴定。

（2）为了获得有关组分的标准数据，须用标准或公认分析方法进行有关元素的测定。

（3）为了检验所得数据的准确性，每种元素的测定至少要采用两种或两种以上方法，还应由几位有经验的分析人员单独进行测定。

（4）必要时，应将制得的标准物质分送国际上同一级别的权威性实验室进行对照或核查，以提高标准数据的可靠性。

标准参考物质的研制、分析和定值工作受到世界各国分析化学家和政府部门的重视，目前有许多国家都有专门进行标准物质研制和出售的部门，已有数千种标准物质可用于工业质量控制、环境分析监测、临床化验和食品检验等方面。我国也十分重视标准物质的研制，并能提供多种生物微量元素标准物质。本章择优列出最新数值供参考。

在使用标准物质检验分析结果的准确度时，须注意采用与试样基体相同或大致相同的标准物质，并以实际分析相同的方法进行，最好将标准物质与样品做平行测定。如条件允许，尽量在分析方法的适用范围内，选用3种不同浓度水平的标准物质来检验分析方法，并对分析结果作出评价。

从事生物标准物质的著名单位或人员的缩写如下：

ARC	Agricultural Research Centre（Finland） 芬兰农业研究中心
BCR	Community Bureau of Reference（BCR）Commision of The European Communities（Belgium） 欧洲共同体标准局
Bowen	Dr H J M Bowen（United Kingdom） Bowen 博士
CZIM	Nuclear Research Institute（Czechoslovakia） 前捷克斯洛伐克原子核研究所
EPA	U.S.Environmental Protection Agency（USA） 美国环境保护局
GHENT	Ghent University Hospital（Belgium） 比利时 Ghent 大学医院
IAEA	International Atomic Energy Agency（Austria） 国际原子能机构
KL	Kaulson Laboratories Inc（USA） 美国 Kaulson 实验室公司
NIES	National Institute for Environmental Studies（Japan） 日本国立公害研究所
NIST	National Institute of Standards and Technology（USA） 美国国家标准与技术研究所
NRCC	National Research Council of Canada（Canada） 加拿大国家调查委员会
NYCO	Nycomed Pharma，Diagnostica（Norway）

挪威 Nycomed Pharma，Diagnostica

SHINR Shanghai Institute of Nuclear Research，Academia Sinica（People's Republic of China）
中国科学院上海原子核研究所

GSBTS 中国国家质量技术监督局

第一节 中国生物标准物质

表 16-1-1 中国生物标准物质（国家一级）[1]

固体计量浓度：μg/g；①%；②mg/kg；（ ）参考值

GBW 07601 人发粉

元素	标准值	标准偏差
Ag	0.029	0.008
As	0.28	0.05
Au	(0.002 5)	
B	(1.3)	
Ba	17	2
Be	0.063	0.020
Bi	0.34	0.02
Br	(0.36)	
Ca①	0.29	0.03
Cd	0.11	0.03
Ce	0.12	0.03
Co	0.071	0.012
Cr	0.37	0.06
Cu	10.6	1.2
Dy	(0.017)	
Eu	(0.006)	
Fe	54	10
Hg	0.36	0.08
K	(20)	
La	0.049	0.011
Li	2.0	0.1
Mg	360	40
Mn	6.3	0.8
Mo	0.073	0.014
N①	14.9	0.1
Na	152	17
Ni	0.83	0.19
P	170	10
Pb	8.8	1.1
S①	4.3	0.3
Sb	0.095	0.016
Sc	0.008	0.001
Se	0.60	0.04
Si	870	80
Sm	(0.012)	
Sr	24	1
Ti	2.7	0.6
Y	0.084	0.016
Zn	190	9

研制单位：地质矿产部物化探研究所

GBW 07602 灌木枝叶

元素	标准值	标准偏差
Ag	0.027	0.006
Al①	0.214	0.022
As	0.95	0.12
B	34	7
Ba	19	3
Be	0.056	0.014
Bi	(0.022)	
Br	2.4	0.4
Ca①	2.22	0.13
Cd	0.14	0.06
Ce	2.4	0.3
Cl①	(1.13)	
Co	0.39	0.05
Cr	2.3	0.3
Cs	0.27	0.03
Cu	5.2	0.5
Eu	0.037	0.002
F	24	3
Fe	1 020	67
Hf	0.14	0.02
K①	0.85	0.05
La	1.23	0.10
Li	2.4	0.4
Mg①	0.287	0.018
Mn	58	6
Mo	0.26	0.04
N①	1.20	0.02
Na①	1.10	0.10
Nd	(1.1)	
Ni	1.7	0.4
P	830	40
Pb	7.1	1.1
Rb	4.2	0.2
S①	0.32	0.03
Sb	0.078	0.020
Sc	0.31	0.03
Se	0.184	0.013
Si①	0.58	0.04
Sm	0.19	0.01
Sr	345	11
Tb	(0.026)	
Th	0.37	0.02
Ti	95	18
U	(0.11)	

续表

元素	标准值	标准偏差
V	2.4	0.3
W	(0.06)	
Y	(0.63)	
Yb	0.063	0.014
Zn	20.6	2.2

研制单位：地质矿产部物化探研究所

GBW 07603
灌木枝叶

元素	标准值	标准偏差
Ag	0.049	0.007
Al①	0.20	0.03
As	1.25	0.15
B	38	6
Ba	18	2
Be	0.051	0.004
Bi	0.023	0.005
Br	3.0	0.4
Ca①	1.68	0.11
Cd	(0.38)	
Ce	2.2	0.1
Cl①	(1.92)	
Co	0.41	0.05
Cr	2.6	0.2
Cs	0.27	0.02
Cu	6.6	0.8
Dy	(0.13)	
Eu	0.039	0.003
F	23	4
Fe	1 070	57
Gd	(0.19)	
Hf	(0.15)	
Ho	(0.033)	
K①	0.92	0.10
La	1.25	0.06
Li	2.6	0.4
Lu	(0.011)	
Mg①	0.48	0.04
Mn	61	5
Mo	0.28	0.05
N①	1.50	0.03
Na①	1.96	0.18
Nd	1.0	0.1
Ni	1.7	0.3
P	1 000	40
Pb	47	3
Pr	(0.24)	
Rb	4.5	0.6
S①	0.73	0.06
Sb	0.095	0.014
Sc	0.32	0.04
Se	0.12	0.02
Si①	0.60	0.07
Mo	0.19	0.02
Sn	(0.27)	
Sr	246	16
Tb	0.025	0.003
Th	0.36	0.04
Ti	95	20
U	(0.12)	
V	2.4	0.4
W	(0.06)	
Y	0.68	0.02
Yb	0.063	0.009
Zn	55	4

研制单位：地质矿产部物化探研究所

GBW 07604
杨树叶

元素	标准值	标准偏差
Ag	(0.013)	
Al①	0.104	0.006
As	0.37	0.09
B	53	5
Ba	26	4
Be	0.021	0.005
Bi	0.027	0.002
Br	7.2	1.4
Ca①	1.81	0.13
Cd	0.32	0.07
Ce	0.49	0.07
Cl①	(0.23)	
Co	0.42	0.03
Cr	0.55	0.07
Cs	0.053	0.003
Cu	9.3	1.0
Dy	(0.036)	
Eu	0.009	0.003
F	22	4
Fe	274	17
Gd	(0.043)	
Hf	(0.026)	
Hg	0.026	0.003
K①	1.38	0.07
La	0.26	0.02
Li	0.84	0.15
Mg①	0.65	0.05
Mn	45	4
Mo	0.18	0.01
N①	2.56	0.06
Na	200	13
Nd	(0.22)	
Ni	1.9	0.3
P	1 680	60
Pb	1.5	0.3
Rb	7.6	0.8
S①	0.35	0.04
Sb	0.045	0.006
Sc	0.069	0.007
Se	0.14	0.02
Si①	0.71	0.08
Sm	0.038	0.006

续表

元素	标准值	标准偏差
Sr	154	9
Th	0.07	0.01
Ti	20.4	2.2
U	(0.028)	
V	(0.64)	
Y	0.145	0.015
Yb	0.018	0.004
Zn	37	3

研制单位:地质矿产部物化探研究所

GBW 07605
茶叶

元素	标准值	标准偏差
Ag	(0.018)	
Al①	(0.30)	
As	0.28	0.04
B	15	4
Ba	58	6
Be	0.034	0.006
Bi	0.063	0.008
Br	3.4	0.5
Ca①	0.43	0.04
Cd	0.057	0.010
Ce	1	0.2
Co	0.18	0.02
Cr	0.80	0.03
Cs	0.29	0.02
Cu	17.3	1.8
Dy	(0.074)	
Eu	0.018	0.002
F	320	31
Fe	264	15
Gd	(0.093)	
Hf	(0.033)	
Hg	(0.013)	
Ho	(0.019)	
K①	1.66	0.12
La	0.60	0.04
i	(0.36)	
Lu	(0.007)	
Mg①	0.17	0.02
Mn	1 240	70
Mo	0.038	0.007
N①	3.32	0.09
Na	44	6
Nd	(0.44)	
Ni	4.6	0.5
P	2 840	90
Pb	4.4	0.3
Pr	(0.12)	
Rb	74	5
S①	0.245	0.022
Sb	0.056	0.006
Sc	0.085	0.013
Se	(0.072)	
Si①	(0.21)	
Sm	0.085	0.023
Sr	15.2	0.7
Tb	(0.011)	
Th	0.061	0.009
Ti	24	4
V	(0.86)	
Y	0.36	0.04
Yb	0.044	0.005
Zn	26.3	2

研制单位:地质矿产部物化探研究所

GBW 08501
桃叶

元素	标准值	标准偏差
As	0.34	0.03
B	(45.8)	
Ba	18.4	0.9
Cd	0.018	0.004
Co	(0.25)	
Cr	0.94	0.07
Cu	10.4	0.8
Fe	431	15
Hg	0.046	0.006
K①	2.17	0.08
Mg①	0.47	0.02
Mn	75.4	2.7
Pb	0.99	0.04
Se	(0.04)	
Sr	61.6	3.9
Zn	22.8	1.3

研制单位:中国科学院生态环境研究中心

GBW 08502
大米粉

元素	标准值	标准偏差
As	0.051	0.003
Ca	55	3
Cd	0.020	0.002
Cu	2.6	0.2
Fe	5.1	0.2
K	656	15
Mg	120	5
Mn	9.8	0.2
Na	8.4	0.6
Pb	0.75	0.05
Se	0.045	0.008
Zn	14.1	0.5

研制单位:北京市环境保护监测中心

GBW 08503
小麦粉

元素	标准值	标准偏差
As	0.22	0.02
Ca	441	22
Cd	0.031	0.002
Cu	4.40	0.31
Fe	39.8	2.6
K①	0.198	0.014
Mg	551	21
Mn	19.6	

续表

元素	标准值	标准偏差
N[①]	(2.39)	
Na	(10.0)	
P[①]	(0.15)	
Pb	0.35	0.08
Se	(0.10)	
Zn	22.7	2

研制单位:国内贸易部谷物油脂化学研究所

GBW 08504
甘蓝

元素	标准值	标准偏差
As	0.056	0.006
Ca[①]	0.792	0.018
Cd	0.029	0.003
Cu	3	0.10
Fe	52	1.6
K[①]	1.45	0.04
Mg[①]	0.184	0.002
Mn	22	0.5
N[①]	2.8	0.1
Na[①]	0.757	0.008
P[①]	0.34	0.01
Pb	0.28	0.04
Rb	(31.7)	
Se	0.083	0.004
Sr	45.2	1.3
Zn	26.7	0.8

研制单位:国内贸易部食品检验科学研究所

GBW 08505
茶叶

元素	标准值	标准偏差
As	0.191	0.027
Ba	15.7	1.9
Br	(2)	
Ca[①]	0.284	0.021
Cd	0.032	0.005
Ce	0.686	0.092
Co	(0.2)	
Cr	(0.8)	
Cs	(0.13)	
Cu	16.2	1.9
Fe	373	23
Hg	(0.004)	
K[①]	1.97	0.13
La	0.458	0.020
Mg[①]	0.224	0.019
Mn	766	28
N[①]	4.88	0.14
Na	142	13
Ni	7.61	0.48
P[①]	0.426	0.023
Pb	1.06	0.10
Rb	36.9	1.3
S[①]	0.315	0.008
Sb	0.037	0.003
Sc	(0.1)	
Se	0.041	0.010
Sm	(0.06)	
Sr	10.8	1.8
Ti	(36)	
Th	0.105	0.012
Zn	38.7	3.9

研制单位:中国科学院生态环境研究中心

GBW 08506
玉米

元素	标准值	标准偏差
F	1.91	0.18

研制单位:中国预防医学科学院环境卫生与卫生工程研究所,国家标准物质研究中心

GBW 08507
玉米

元素	标准值	标准偏差
F	33.7	2.2

研制单位:中国预防医学科学院环境卫生与卫生工程研究所,国家标准物质研究中心

GBW 08508
大米

元素	标准值	标准偏差
Cu	3.6	0.2
Fe	43.2	1.5
Hg	0.038	0.003
Mn	28.4	1.9
Zn	18.0	0.5

研制单位:北京市粮油食品检验所,北京市环境保护监测中心

GBW 08509
脱脂奶粉

元素	标准值	标准偏差
As	0.031	0.011
Br	(15)	
Ca[①]	1.22	0.05
Cl[①]	1.12	0.04
Cu	0.26	0.05
Fe	5.18	0.73
Hg	(0.000 5)	
K[①]	1.86	0.05
Mg[①]	0.130	0.005
Mn	0.28	0.05
N[①]	5.51	0.23
Na[①]	0.526	0.017
P[①]	1.07	0.03
Pb	0.034	0.010
Rb	(18)	
S[①]	(0.333)	
Se	0.22	0.02
Zn	46.8	2.8

研制单位:国家标准物质研究中心

GBW 08551
猪肝

元素	标准值	标准偏差
As	0.044	0.004
Ca	197	7
Cd	0.067	0.002
Co	(0.100)	

续表

元素	标准值	标准偏差
Cr	(0.20)	
Cu	17.2	0.5
Fe①	0.105	0.004
K①	1.15	0.02
Mg	747	26
Mn	8.32	0.19
Mo	3.8	0.4
N①	10.86	0.05
Na①	0.233	0.004
P①	(1.3)	
Pb	0.54	0.02
Se	0.94	0.03
Zn	172	4
研制单位:国内贸易部食品检测科学研究所		
GBW 08552 猪肉		
Ba	(0.39)	
Br	6.2	0.7
Ca	147	15
Cl①	0.187	0.007
Co	(0.03)	
Cr	(0.39)	
Cs	(0.14)	
Cu	3.88	0.15
Fe	43.6	2.4
Hg	(0.023)	
K①	1.40	0.06
Mg	988	50
Mn	0.48	0.09
Mo	(0.055)	
N①	12.27	0.28
Na①	0.202	0.007
P①	0.813	0.031
Pb	(0.20)	
Rb	42.7	1.5

元素	标准值	标准偏差
Se	0.49	0.05
Sr	(0.18)	
Zn	94.2	3.6
研制单位:中国科学院上海原子核研究所		
GBW 08571 贻贝		
Al	(231)	
As	6.1	0.6
Au	(0.1)	
Ca①	0.111	0.002
Cd	4.5	0.3
Co	0.94	0.03
Cr	0.57	0.04
Cu	7.7	0.5
Fe	221	7
Hg	0.067	0.004
K①	0.424	0.010
Mg①	0.197	0.010
Mn	10.2	0.9
Mo	(0.6)	
Na①	0.582	0.007
Ni	1.03	0.07
P①	(1.35)	
Pb	1.96	0.05
Se	3.65	0.09
Sr	12.8	0.6
Zn	138	5
研制单位:中国科学院生态环境研究中心,国家海洋局第二海洋研究所		
GBW 08572 对虾		
Al①	0.131	0.002
As	1.42	0.03
Ba	4.29	0.36
Br	(13.5)	
Ca①	0.304	0.003

元素	标准值	标准偏差
Cd	0.023	0.002
Co	(0.029)	
Cr	0.24	0.03
Cu	4.66	0.12
F	5.31	0.20
Fe	19.8	0.2
Hg	0.201	0.002
K①	0.597	0.006
Mg①	0.160	0.002
Mn	1.96	0.07
N①	14.3	0.2
Na①	0.381	0.004
P①	0.845	0.006
Pb	0.298	0.010
S①	(0.85)	
Se	1.52	0.02
Sr	40.6	1.7
Ti	(1.05)	
Zn	60.8	0.7
研制单位:国内贸易部食品检验科学研究所		
GBW 09101 人发		
Ag	(0.35)	
Al	13.3	2.3
As	0.59	0.07
Ba	(5.41)	
Br	(0.602)	
Ca	1 090	72
Cd	0.095	0.012
Cl	(152)	
Co	0.135	0.008
Cr	4.77	0.38
Cu	23.0	1.4
Fe	71.2	6.6
Hg	2.16	0.21

续表

元素	标准值	标准偏差
I	(0.875)	
K	(11.8)	
La	(0.014)	
Mg	105	6
Mn	2.94	0.20
Mo	(0.58)	
Na	266	12
Ni	3.17	0.40
P	(184)	
Pb	7.2	0.7
S①	(4.69)	
Sb	(0.21)	
Sc②	(2.87)	
Se	0.58	0.05
Sr	4.18	0.14
V	(0.069)	
Zn	189	8
研制单位:中国科学院上海原子核研究所		
GBW 09135 人血清		
Ca	85.5	5.3
Cl①	0.337	0.014
Cu	1.05	0.09

元素	标准值	标准偏差
Fe	1.3	0.3
K①	0.017 8	0.001 0
Mg	20.4	0.8
Na①	0.312	0.013
P①	0.010 8	0.000 5
Pb	(0.17)	
Zn	1.03	0.23
P(无机)	(35.5)	
研制单位:成都蜀阳制药厂,国家标准物质研究中心,四川省分析测试技术联合服务中心		
GBW 09501 潞党参		
Ba	109	13
Ca	1 780	90
Co	(0.14)	
Cu	6.80	0.62
Fe	69.5	8.6
Mn	18.8	0.7
Se	(0.37)	
Sr	18.0	0.8
Pb	(0.50)	
Zn	15.2	1.0
研制单位:南开大学		

元素	标准值	标准偏差
GBW 09502 灵芝		
Ge	0.38	0.08
研制单位:浙江省医学科学院		
GBW[2] 连翘		
As	(0.11)	
Ba	16.1	2.0
Ca①	0.357	0.019
Co	(0.24)	
Cr	(0.43)	
Cu	5.78	0.90
Fe	148	13
K①	1.02	0.01
Mg①	0.109	0.005
Mn	48.7	5.0
Mo	(7.08)	
Na	78.9	4.6
Ni	(0.92)	
Rb	(4.34)	
Sr	13.1	1.8
Ti	14.2	0.8
Zn	8.18	0.48
研制单位:南开大学		

表 16-1-2 中国生物标准物质(国家一级)[1]

液体计量浓度:mg/L;①μg/L;②g/L;( )参考值

元素	标准值	标准偏差
GBW 09102 冻干人尿		
As①	20.1	6.0
Be①	(<0.4)	
Cd①	(<0.3)	
Cr①	(12)	
Cu①	34	11
Mn①	(3.6)	
Ni①	(7.5)	

元素	标准值	标准偏差
Pb①	(5.0)	
Se①	33.7	7.0
Zn①	570	50
研制单位:北京医科大学公共卫生学院		
GBW 09103 冻干人尿		
As	0.36	0.04
Be	0.031	0.002

元素	标准值	标准偏差
Cd	0.053	0.003
Cr	0.091	0.016
Cu	0.45	0.04
Mn	0.29	0.03
Ni	0.31	0.03
Pb	0.112	0.009
Se	0.44	0.06
Zn	2.22	0.10
研制单位:北京医科大学公共卫生学院		

续表

元素	标准值	标准偏差
GBW 09104 冻干人尿		
Pb	0.104	0.011
研制单位:中国预防医学科学院劳动卫生与职业病研究所		
GBW 09105 冻干人尿		
Pb	0.311	0.028
研制单位:中国预防医学科学院劳动卫生与职业病研究所		
GBW 09106 冻干人尿		
F	0.62	0.04
研制单位:中国预防医学科学院劳动卫生与职业病研究所		
GBW 09107 冻干人尿		
F	5.3	0.4
研制单位:中国预防医学科学院劳动卫生与职业病研究所		
GBW 09131 牛血清		
Al①	(37)	
Ca	94	16
Co①	(2)	
Cu	0.66	0.08
Fe	1.57	0.22
K	219	25
Mg	20.6	1.2
Mn①	(8)	
Mo①	(13)	
Na②	3.26	0.13
Se①	38.9	2.3
Zn	0.71	0.10
研制单位:中国预防医学科学院环境卫生监测所		
GBW09132 全血		
Cd①	1.05	0.17
Pb①	112	15
研制单位:中国预防医学科学院环境卫生监测所		
GBW 0.913 3 全血		
Cd①	4.22	0.33
Pb①	284	18
研制单位:中国预防医学科学院环境卫生监测所		
GBW 09134 全血		
Cd①	8.84	0.49
Pb①	386	20
研制单位:中国预防医学科学院环境卫生监测所		
GBW 09139 冻干牛血		
Cd①	1.58	0.09
Pb①	111	15
研制单位:中国预防医学科学院劳动卫生与职业病研究所		
GBW 09140 冻干牛血		
Cd①	6.54	0.47
Pb①	357	12
研制单位:中国预防医学科学院劳动卫生与职业病研究所		
GBW 09141 冻干牛血		
Se①	99.0	6.9
研制单位:中国预防医学科学院劳动卫生与职业病研究所		
GBW 09142 冻干牛血		
Se①	981	42
研制单位:中国预防医学科学院劳动卫生与职业病研究所		
GBW 09143 牛血清		
游离 F	1.03	0.06
总 F	(1.07)	
研制单位:山东省地方病防治研究所,国家标准物质研究中心		
GBW 09144 牛血清		
游离 F	5.07	0.13
总 F	(5.17)	
研制单位:山东省地方病防治研究所,国家标准物质研究中心		

表 16-1-3　中国生物标准物质(国家二级)[1]

浓度:μg/g 或 mg/L;①%;②μg/L;(　)参考值

元素	标准值	标准偏差
GBW(E)080001 茶树叶		
As	0.180	0.049
Ba	120	10
Br	(2)	
Ca①	0.800	0.066
Cd	0.023	0.004
Ce	1.58	0.18
Co	(0.18)	
Cs	(0.1)	
Cr	(2)	
Cu	8.96	0.59

续表

元素	标准值	标准偏差
Fe	347	12
Hg	(0.017)	
K①	0.863	0.063
La	1.12	0.10
Mg①	0.276	0.025
Mn①	0.217	0.011
N①	2.89	0.13
Na	139	19
Ni	5.09	0.76
P①	0.148	0.008
Pb	1	0.05
Rb	16.2	0.7
S①	0.222	0.025
Sb	0.036	0.006
Sc	(0.18)	
Se	0.040	0.007
Sm	(0.18)	
Sr	52.4	5.6
Th	0.104	0.014
Ti	(37)	
Zn	22.6	1.5
研制单位:中国科学院生态环境研究中心		
GBW(E) 080193 牛肝		
Al	(12)	
Ba	(3.4)	
Br	(5.6)	
Ca	189	3
Cd	(0.388)	
Cl①	0.29	0.02
Co	0.26	0.03
Cu	91.6	1.9
Fe	346	16
Hg	(0.18)	
K①	1.05	0.05
Mg	668	25
Mn	8.92	0.42
Mo	3.76	0.15
Na①	0.222	0.005
Ni	(0.28)	
P①	1.30	0.02
Pb	(0.54)	
Rb	(26)	
S①	(1.27)	
Se	0.56	0.04
Sr	0.53	0.03
Zn	192	6
研制单位:中国人民解放军总医院临床医学基础研究所,地质矿产部岩矿测试技术研究所		
GBW(E) 090006 牛血清		
Ca	93.5	3.6
Cr②	(0.21)	
Cu	0.64	0.04
Fe	3.62	0.09
K	225	11
Mg	22.3	0.9
Mn②	(13)	
Mo②	14.3	2.8
Na	3 020	70
P	129	4
Pb②	(15.4)	
Se②	22.2	3.5
Sr②	134	10
Zn	0.88	0.04
研制单位:地质矿产部岩矿测试技术研究所,中国人民解放军总医院临床医学基础研究所		

第二节 国际原子能机构生物标准物质

表 16-2-1 国际原子能机构生物标准物质[3,4]

元素	T	浓度 mg/kg(★=mg/L)	误差 %
IAEA-A-11 奶粉			
As	C	0.004 85	4.1
Ca	C	12 900	6.2
Cd	C	0.001 7	11.0
Cl	C	9 080	19.0
Co	C	0.004 5	17.0
Cr	C	0.017 7	21.0
Cu	C	0.378	8.2
Fe	C	3.65	20.0
Hg	C	0.003 2	18
I	C	0.087	6.9
K	C	17 200	5.8
Mg	C	1 100	7.3
Mn	C	0.257	2.3

注:T—数据类型;C—标准值;N—参考值。

续表

元素	T	浓度 mg/kg(★ = mg/L)	误差 %
Mo	C	0.092	9.8
Na	C	4 420	7.5
Ni	N	0.054	51
P	C	9 100	11
Pb	C	0.054	18
Rb	C	30.8	20
Se	C	0.033 9	21
Zn	C	38.9	5.9
IAEA-A-13 动物血			
Br	C	22	11
Ca	C	286	19
Cu	C	4.3	13
Fe	C	2 400	6.3
K	C	2 500	14
Mg	N	99	29
Na	C	12 600	7.5
Ni	N	1	40
P	N	940	23
Pb	N	0.18	44
Rb	C	2.3	30
S	C	6 500	8.5
Se	C	0.24	33
Zn	C	13	7.7
IAEA-H-5 动物骨			
Ba	C	79	16
Br	C	3.5	14
Ca	C	212 000	3.8
Cl	C	550	18
Fe	C	79	7.5
K	C	680	17
Mg	C	3 550	2.5
Na	C	5 000	5.6
P	C	102 000	8.4

元素	T	浓度 mg/kg(★ = mg/L)	误差 %
Pb	C	3.1	18
Sr	C	96	8.6
Zn	C	89	5.9
IAEA-MA-A-1/TM 挠足虫			
Ag	C	0.33	18
As	C	6.7	9
Cd	C	0.75	4
Co	C	0.12	8
Cr	C	1.1	18
Cu	C	7.6	2.6
Fe	C	60	3.3
Hg	C	0.28	3.6
Mn	C	2.9	6.9
Ni	C	1.9	10
Pb	C	2.1	14
Sb	C	0.07	42
Se	C	3	6.7
Zn	C	158	1.3
IAEA-MA-A-2/TM 鱼肉			
Ag	C	0.10	10
As	C	2.6	3.8
Cd	C	0.066	6.1
Co	C	0.08	12
Cr	C	1.3	7.7
Cu	C	4	2.5
Fe	C	54	1.9
Hg	C	0.47	4.3
Mn	C	0.81	4.9
Ni	C	1.1	18
Pb	C	0.58	12
Sb	C	0.005	20
Se	C	1.7	17
Zn	C	33	3

元素	T	浓度 mg/kg(★ = mg/L)	误差 %
IAEA-V-8 黑麦粉			
Al	N	3	
Au	N	0.003 4	
Ba	N	0.2	
Br	C	0.38	18
Ca	C	149	6.7
Cd	N	0.017	
Cl	C	570	19
Co	N	0.002 5	
Cs	N	0.002	
Cu	C	0.95	20
Fe	C	4.1	17
K	C	1 925	7
Mg	C	121	7.4
Mn	C	2.06	5.8
Mo	N	0.12	
Na	N	2.5	
P	C	592	15
Rb	C	0.48	15
S	N	620	
Sb	N	0.002 6	
Zn	C	2.53	13
IAEA-V-9 棉纤维			
Al	N	44	
Ba	C	9.0	33
Br	N	0.17	
Ca	C	240	8.3
Cd	N	0.002	
Cl	C	600	13
Cr	C	0.11	27
Cu	C	0.59	40
Fe	N	11	
Ga	N	0.01	

元素	T	浓度 mg/kg(★=mg/L)	误差 %
Hf	N	0.002	
Hg	C	0.06	33
Li	N	0.024	
Mg	C	53	20
Mn	C	0.15	30
Mo	C	0.034	28
Na	C	56	13
Ni	C	0.09	61
Pb	C	0.25	22
S	N	54	
Sc	N	0.009	
Se	N	0.015	
Sm	N	0.003	
Sn	N	0.6	
Sr	C	0.65	32
Th	N	0.004	
U	N	0.05	
V	N	0.09	
IAEA-V-10 干草粉			
Al	N	47	
Ba	C	6	25
Br	C	8	25
Ca	C	21 600	2.8
Cd	C	0.03	50
Co	C	0.13	12
Cr	C	6.5	12
Cs	N	0.017	
Cu	C	9.4	4.8
Eu	N	0.002 4	
Fe	C	185	3.5

元素	T	浓度 mg/kg(★=mg/L)	误差 %
Hg	C	0.013	27
K	N	21 000	
La	N	0.07	
Mg	C	1 360	4.4
Mn	N	47	
Mo	C	0.9	28
Na	N	500	
Ni	C	4.0	14
P	C	2 300	8.7
Pb	C	1.6	34
Rb	C	7.6	3.3
Sb	N	0.020	
Sc	C	0.014	11
Se	N	0.022	
Sr	C	40	8.8
Zn	C	24	13
IAEA-153 奶粉			
Br	C	12.3	10
Ca	C	12 800	3.1
Fe	C	2.53	34
K	C	17 600	6.3
Mg	C	1 060	8.5
Na	C	4 180	7.4
P	C	10 100	10
Rb	C	14.0	15
Zn	C	39.6	4.8

元素	浓度	可信范围
IAEA-155 乳精粉		
Br	39.1mg/kg	36.1~42.0
Cd	16.0μg/kg	12.5~19.6
Cl	69.2g/kg	65.9~72.4
Co	42.7μg/kg	29.3~56.1
Cr	0.59mg/kg	0.51~0.66
Cs	86μg/kg	71~102
Hg	2.6μg/kg	1.5~3.8
Mg	3.19g/kg	3.06~3.31
Mn	9.30mg/kg	8.78~9.82
Na	15.82mg/kg	15.23~16.42
Ni	0.54mg/kg	0.44~0.64
P	16.21g/kg	15.46~16.95
Pb	104μg/kg	71~136
Rb	39.2mg/kg	36.4~42.0
Sc	28μg/kg	21~34
Se	64μg/kg	51~77
Zn	34.3mg/kg	32.8~35.7
IAEA-336 地衣		
Al	655mg/kg	583~728
As	0.634mg/kg	0.597~0.671
Cd	0.115mg/kg	0.105~0.126
Cr	1.04mg/kg	0.94~1.14
Cu	3.67mg/kg	3.26~4.07
Fe	441mg/kg	418~464
Hg	0.197mg/kg	0.174~0.219
K	1.840g/kg	1.780~1.900
Mn	63.1mg/kg	59.9~66.4
Pb	4.95mg/kg	4.70~5.20
Se	0.218mg/kg	0.195~0.240
V	1.47mg/kg	1.33~1.61
Zn	30.9mg/kg	29.4~32.5
IAEA-350 金枪鱼		
Cd	0.020mg/kg	0.014~0.026
Co	0.037mg/kg	0.026~0.059
Cr	0.65mg/kg	0.48~0.81
Cu	2.83mg/kg	2.55~3.10
Fe	72.1mg/kg	66.7~77.3
Hg	4.68mg/kg	4.36~4.91
Mn	0.60mg/kg	0.52~0.74
Ni	0.32mg/kg	0.30~0.43
Rb	2.50mg/kg	2.41~3.40
Se	5.57mg/kg	4.42~5.97
Zn	17.4mg/kg	16.6~18.5

第三节　美国生物标准物质

表 16-3-1　美国国家标准和技术研究所生物标准物质[3]

元素	T	浓度 mg/kg(★=mg/L)	误差 %
NIST-RM-50 长鳍金枪鱼			
As	N	3.3	12
Hg	N	0.95	10
K	N	12 200	
Mn	N	1.3	
Na	N	1 100	
Pb	N	0.46	
Se	N	3.6	11
Zn	N	13.6	7.4
NIST-RM-8412 玉米茎			
Ca	C	2 160	3.7
Cl	C	2 440	5.7
Cu	C	8	12
F	N	0.65	20
Fe	C	139	10
K	C	17 350	2.7
Mg	C	1 600	4.4
Mn	C	15	13
N	N	6 970	4.6
Na	C	28	28
Se	C	0.016	50
Sr	C	12	16
Zn	C	32	9.4
NIST-RM-8413 玉米			
Al	N	4	50
Ca	C	42	11
Cl	N	450	26
Cu	C	3	20
F	N	0.24	8.3
Fe	C	23	21
K	C	3 570	10
Mg	C	990	8.3
Mn	C	4	7.5
N	N	13 750	3.1
Se	C	0.004	50
Zn	C	15.7	8.9
NIST-RM-8431a 混合饮食			
Al	C	4.39	24
As	C	0.924	37
Ca	C	1 940	7.2
Cd	C	0.042	26
Co	C	0.038	21
Cr	C	0.102	5.9
Cu	C	3.36	9.8
Fe	C	37	7.0
K	C	7 900	5.3
Mg	C	650	6.2
Mn	C	8.12	3.8
Mo	C	0.288	10
Na	C	3 120	5.1
Ni	C	0.644	23
P	C	3 320	9.3
Se	C	0.242	12
Zn	C	17	3.5
NIST-SRM-1549 奶粉			
Ag	N	<0.000 3	
Al	N	2	
As	N	0.001 9	
Br	N	12	
Ca	C	13 000	3.8
Cd	C	0.000 5	40
Cl	C	10 900	1.8
Co	N	0.004 1	
Cr	C	0.002 6	27
Cu	C	0.7	14
F	N	0.20	
Fe	C	1.78	5.6
Hg	C	0.000 3	67
I	C	3.38	0.6
K	C	16 900	1.8
Mg	C	1 200	2.5
Mn	C	0.26	23
Mo	N	0.34	
Na	C	4 970	2
P	C	10 600	1.9
Pb	C	0.019	16
Rb	N	11	
S	C	3 510	1.4
Sb	N	0.000 27	
Se	C	0.11	9
Si	N	<50	
Sn	N	<0.02	
Zn	C	46.1	4.8
NIST-SRM-1566 牡蛎组织			
Ag	C	0.89	10
As	C	13.4	14
Br	N	55	
Ca	C	1 500	13
Cd	C	3.5	11
Cl	N	10 000	

续表

元素	T	浓度 mg/kg(★=mg/L)	误差 %
Co	N	0.4	
Cr	C	0.69	39
Cu	C	63	5.6
F	N	5.2	
Fe	C	195	17
Hg	C	0.057	26
I	N	2.8	
K	C	9 690	0.5
Mg	C	1 280	7
Mn	C	17.5	6.9
Mo	N	<0.2	
Na	C	5 100	5.9
Ni	C	1.03	18
P	N	8 100	
Pb	C	0.48	8.3
Rb	C	4.45	2
S	N	7 600	
Se	C	2.1	24
Sr	C	10.36	5.4
Th	N	0.1	
Tl	N	<0.005	
U	C	0.116	5.2
V	C	2.3	4.3
Zn	C	852	1.6
NIST-SRM-1567a 小麦粉			
Al	C	5.7	22
As	N	0.006	
Br	N	6	
Ca	C	191	2.1
Cd	C	0.026	7.7
Cl	N	565	
Co	N	0.006	
Cu	C	2.1	9.5
Fe	C	14.1	3.5
Hg	N	0.000 5	
I	N	0.000 9	
K	C	1 330	2.3
Mg	C	400	5
Mn	C	9.4	9.6
Mo	C	0.48	6.3
Na	C	6.1	13
P	C	1 340	4.5
Pb	N	<0.020	
Rb	C	0.68	4.4
S	C	1 650	1.2
Se	C	1.1	18
Sn	N	0.003 3	
U	N	0.000 3	
V	N	0.011 0	
W	N	0.000 8	
Zn	C	11.6	3.4
NIST-SRM-1568 大米粉			
As	C	0.41	12
Br	N	1	
Ca	C	140	14
Cd	C	0.029	14
Co	C	0.02	50
Cu	C	2.2	14
Fe	C	8.7	6.9
Hg	C	0.006 0	12
K	C	1 120	1.8
Mn	C	20.1	2
Mo	N	1.6	
Na	C	6	25
Ni	N	0.16	
Pb	C	0.045	22
Rb	N	7	
Se	C	0.40	25
Te	N	<0.002	
Zn	C	19.4	5.2
NIST-SRM-1569 啤酒酵母			
Cr	C	2.12	2.4
NIST-SRM-1572 柑桔叶			
Al	C	92	16
As	C	3.1	9.7
Ba	C	21	14
Br	N	8.2	
Ca	C	31 500	3.2
Cd	C	0.03	33
Ce	N	0.28	
Cl	N	414	
Co	N	0.02	
Cr	C	0.8	25
Cs	N	0.098	
Cu	C	16.5	6.1
Eu	N	0.01	
Fe	C	90	11
Hg	C	0.08	25
I	C	1.84	16
K	C	18 200	3.3
La	N	0.19	
Mg	C	5 800	5.2
Mn	C	23	8.7
Mo	C	0.17	53
N	N	28 600	
Na	C	160	13
Ni	C	0.6	50
P	C	1 300	15
Pb	C	13.3	18
Rb	C	4.84	1.2
S	C	4 070	2.2

元素	T	浓度 mg/kg(★=mg/L)	误差 %
Sb	N	0.04	
Sc	N	0.01	
Se	N	0.025	
Sm	N	0.052	
Sn	N	0.24	
Sr	C	100	2
Te	N	0.02	
Tl	N	<0.01	
U	N	<0.15	
Zn	C	29	6.9
		NIST-SRM-1575 松针叶	
Al	C	545	5.5
As	C	0.21	19
Br	N	9	
Ca	C	4 100	4.9
Cd	N	<0.5	
Ce	N	0.4	
Co	N	0.1	
Cr	C	2.6	7.7
Cu	C	3	10
Eu	N	0.006	
Fe	C	200	5
Hg	C	0.15	33
K	C	3 700	5.4
La	N	0.2	
Mn	C	675	2.2
N	N	12 000	
Ni	N	3.5	
P	C	1 200	17
Pb	C	10.8	4.6
Rb	C	11.7	0.9
Sb	N	0.02	
Sc	N	0.03	
Sr	C	4.8	4.2
Th	C	0.037	8.1
Ti	N	0.05	
U	C	0.020	20
		NIST-SRM-1577a 牛肝	
Ag	C	0.04	25
Al	N	2	
As	C	0.047	13
Br	N	9	
Ca	C	120	5.8
Cd	C	0.44	14
Cl	C	2 800	3.5
Co	C	0.21	24
Cu	C	158	4.4
Fe	C	194	10
Hg	C	0.004	50
K	C	9 960	0.7
Mg	C	600	2.5
Mn	C	9.9	8.1
Mo	C	3.5	14
N	N	107 000	
Na	C	2 430	5.3
P	C	11 100	3.6
Pb	C	0.135	11
Rb	C	12.5	0.8
S	C	7 800	12
Sb	N	0.003	
Se	C	0.71	9.9
Sr	C	0.138	2.2
Tl	N	0.003	
U	C	0.000 71	4.2
Zn	C	123	6.5
		NIST-SRM-2670 尿(正常)	
Al	N★	0.18	
As	N★	0.015	
Be	N★	<0.000 5	
Ca	C★	105	4.8
Cd	N★	0.000 4	
Cl	N★	4 400	
Cr	N★	0.013	
Cu	C★	0.13	15
Hg	N★	0.002	
K	N★	1 500	
Mg	C★	63	4.8
Mn	N★	0.03	
Na	C★	2 620	5.3
Ni	N★	0.07	
Pb	N★	0.01	
Pt	N★	<0.01	
S	N★ 4	34	
Se	C★	0.03	27
		NIST-SRM-2670 尿(掺和)	
Al	N★	0.18	
As	C★	0.48	21
Be	N★	0.033	
Ca	C★	105	4.8
Cd	C★	0.088	3.4
Cl	N★	4 400	
Cr	C★	0.085	7.1
Cu	C★	0.37	8.1
Hg	C★	0.105	7.6
K	N★	1 500	
Mg	C★	63	4.8
Mn	N★	0.33	
Na	C★	2 620	5.3
Ni	N★	0.3	
Pb	C★	0.109	3.7
Pt	N★	0.11	
S	N★	434	
Se	C★	0.46	6.5
		NIST-SRM-955a 血铅	
Pb	C★	0.057	8.8
		NIST-SRM-955b 血铅	
Pb	C★	0.305	1.0
		NIST-SRM-955c 血铅	
Pb	C★	0.494	1.6
		NIST-SRM-955d 血铅	
Pb	C★	0.732	1.0

表 16-3-2 美国 KaulSon 实验室、公司生物标准物质[3]

元素	T	浓度 mg/kg(★ = mg/L)	误差 %
KL-100-H 血			
Pb	C★	0.95	21
KL-100-L 血			
Pb	C★	0.2	30
KL-100-M 血			
Pb	C★	0.45	22
KL-110-H 尿			
Pb	C★	1.1	18
KL-110-L 尿			
Pb	C★	0.15	47
KL-110-M 尿			
Pb	C★	0.5	20
KL-140-Ⅰ 尿			
As	C★	0.05	25
Cd	C★	0.01	25
Hg	C★	0.02	25

元素	T	浓度 mg/kg(★ = mg/L)	误差 %
KL-140-Ⅱ 尿			
As	C★	0.15	20
Cd	C★	0.03	20
Hg	C★	0.06	20
KL-142-Ⅰ 尿			
Be	C★	5	50
Cr	C★	10	50
Ni	C★	10	50
Se	C★	20	37
KL-142-Ⅱ 尿			
Be	C★	0.1	50
Cr	C★	0.2	37
Ni	C★	0.2	37
Se	C★	0.5	20
KL-146-Ⅰ 血清			
Cu	C★	0.7	21
Fe	C★	1	20
Zn	C★	1.3	19

元素	T	浓度 mg/kg(★ = mg/L)	误差 %
KL-146-Ⅱ 血清			
Cu	C★	1.5	20
Fe	C★	2	20
Zn	C★	1.2	20
KL-147-Ⅰ 血清			
Al	C★	0.35	17
Mg	C★	15	66
Mn	C★	0.03	33
KL-147-Ⅱ 血清			
Al	C★	0.7	21
Mg	C★	15	66
Mn	C★	0.04	37
KL-148-Ⅰ 血清			
Be	C★	0.025	80
Cr	C★	0.075	80
Ni	C★	0.03	66
Se	C★	0.15	40
KL-148-Ⅱ 血清			
Be	C★	0.03	66
Cr	C★	0.15	40
Ni	C★	0.05	40
Se	C★	0.25	24

第四节 欧洲共同体生物标准物质

表 16-4-1 欧洲共同体标准局生物标准物质[3]

元素	T	浓度 mg/kg(★ = mg/L)	误差 %
BCR-CRM-060 水生植物			
Al	N	6 140	
Ca	N	30 900	
Cd	C	2.20	4.5
Cl	N	10 000	
Cu	C	51.2	3.7
Fe	N	2 400	
Hg	C	0.34	12
K	N	11 400	
Mg	N	6 030	
Mn	C	1 759	2.9
N	N	41 200	
Na	N	6 700	
P	N	5 160	
Pb	C	63.8	5
S	N	5 200	
Si	N	28 500	

续表

元素	T	浓度 mg/kg(★=mg/L)	误差 %
Ti	N	240	
Zn	C	313	2.6
BCR-CRM-061 水生植物			
Al	N	17 100	
Ca	N	16 900	
Cd	C	1.07	7.5
Cl	N	2 300	
Cu	C	720	4.3
Fe	N	9 300	
Hg	C	0.23	8.7
K	N	12 500	
Mg	N	3 900	
Mn	C	3 771	2.1
N	N	33 500	
Na	N	3 000	
P	N	9 220	
Pb	C	64.4	5.4
S	N	2 300	
Si	N	75 300	
Ti	N	780	
Zn	C	566	2.3
BCR-CRM-062 橄榄叶			
Al	N	260	
Ca	N	17 500	
Cd	C	0.10	20
Cl	N	700	
Cu	C	46.6	3.9
Fe	N	280	
Hg	C	0.28	7.1
K	N	3 100	
Mg	N	1 200	
Mn	C	57	4.2
N	N	19 500	
Na	N	70	
P	N	1 050	
Pb	C	25	6
S	N	1 600	
Si	N	1 300	
Ti	N	240	
Zn	C	16	4.4
BCR-CRM-063 脱脂奶粉			
Ca	C	12 600	2.4
Cd	C	0.002 9	41
Cl	C	10 700	2.8
Co	N	0.006 2	
Cu	C	0.545	5.5
Fe	C	2.06	12
Hg	C	0.001	40
K	C	17 800	3.9
Mg	C	1 120	2.7
Mn	N	0.226	
N	C	58 800	1.6
Na	C	4 570	3.5
Ni	N	0.011 2	
P	C	10 400	2.9
Pb	C	0.104 5	2.9
Se	N	0.088	
Ti	N	0.001 3	
Zn	N	42	
BCR-CRM-150 脱脂奶粉			
Cd	C	0.021 8	6.4
Co	N	0.006 4	
Cu	C	2.230	3.6
Fe	C	11.8	5.1
Hg	C	0.009 4	18
I	C	1.29	7.0
Mn	N	0.236	
Ni	N	0.061 5	
Pb	C	1	4
Se	N	0.127	
Ti	N	0.001	
Zn	N	49.500	
BCR-CRM-151 脱脂奶粉			
Cd	C	0.101	7.9
Co	N	0.006	
Cu	C	5.23	1.5
Fe	C	50.1	2.6
Hg	C	0.101	9.9
I	C	5.35	2.6
Mn	N	0.223	
Ni	N	0.056	
Pb	C	2.002	1.3
Se	N	0.125	
Ti	N	0.000 8	
Zn	N	50.4	
BCR-CRM-184 牛肉			
As	N	0.026	
Ca	N	150	
Cd	C	0.013	15
Cl	N	2 000	
Cr	N	0.076	
Cu	C	2.36	2.5
Fe	C	79	2.5
Hg	C	0.002 6	23
I	N	0.04	
K	N	16 600	
Mg	N	1 020	
Mn	C	0.334	8.4
Na	N	2 000	

续表

元素	T	浓度 mg/kg(★=mg/L)	误差 %
Ni	N	0.27	
P	N	8 300	
Pb	C	0.239	4.6
Se	C	0.183	6.6
Zn	C	166	1.8
		BCR-CRM-186 猪肾	
As	C	0.063	14
Ca	N	295	
Cd	C	2.71	5.5
Cl	N	9 400	
Cr	N	0.058	
Cu	C	31.9	1.3
Fe	C	299	3.3
Hg	C	1.97	2.0
I	N	0.145	
K	N	12 600	
Mg	N	829	
Mn	C	8.5	3.5
Na	N	7 100	
Ni	N	0.42	
P	N	12 200	
Pb	C	0.306	3.6
Se	C	10.3	4.9
Zn	C	128	2.3
		BCR-CRM-189 营养面粉	
As	N	0.018	
Ca	N	520	
Cd	C	0.071 3	4.2
Cl	N	700	
Cr	N	0.057	
Cu	C	6.4	3.1
Fe	C	68.3	2.8
Hg	N	0.001	
K	N	6 300	
Mg	N	1 900	
Mn	C	63.3	2.5
Na	N	40	
Ni	N	0.38	
Pb	C	0.379	3.2
Se	C	0.132	7.6
Zn	C	56.5	3.0
		BCR-CRM-191 黑面包	
As	N	0.023	
Ca	N	410	
Cd	C	0.028 4	4.9
Cl	N	16 500	
Cr	N	0.068	
Cu	C	2.6	3.8
Fe	C	40.7	5.7
Hg	N	0.002	
K	N	3 100	
Mg	N	500	
Mn	C	20.3	3.4
Na	N	10 000	
Ni	N	0.44	
Pb	C	0.187	7.5
Zn	C	19.5	2.6
		BCR-CRM-194 牛血	
Cd	C★	0.000 5	20
Pb	C★	0.126	3.2
		BCR-CRM-195 牛血	
Cd	C★	0.005 37	4.5
Pb	C★	0.416	2.2
		BCR-CRM-196 牛血	
Cd	C★	0.012 4	4.0
Pb	C★	0.772	1.4
		BCR-CRM-273 单细胞蛋白质	
Cd	C	11 970	1.2
Fe	C	156	2.6
K	C	2 220	2.3
Mg	C	2 700	3.7
N	N	121 000	
Na	N	44	
P	C	26 800	1.5
S	N	10 200	
		BCR-CRM-274 单细胞蛋白质	
As	C	0.132	10
Cd	C	0.030	6.7
Co	C	0.039	7.7
Cu	C	13.1	3.1
F	N	17.6	
I	N	0.021	
Mn	C	51.9	2.3
Ni	N	0.3	
Pb	C	0.044	22
Se	C	1.03	4.9
Zn	C	42.7	2.3
		BCR-CRM-278 蛤贝	
As	C	5.9	3.4
Cd	C	0.34	5.9
Cr	C	0.80	10
Cu	C	9.60	1.7
Fe	C	133	3.0
Hg	C	0.188	3.7
Mn	C	7.3	2.7
Pb	C	1.91	2.1
Se	C	1.66	2.4

续表

元素	T	浓度 mg/kg(★ = mg/L)	误差 %
Zn	C	76	2.6
		BCR-CRM-279 海蒿苣	
As	C	3.09	0.2
Br	N	345	
C	N	320 000	
Ca	N	27 000	
Cd	C	0.274	8.0
Cr	N	10.7	
Cu	C	13.14	2.8
Fe	N	2 400	
Hg	N	0.05	
I	N	154	
K	N	13 000	
N	N	20 800	
P	N	1 800	
Pb	C	13.48	2.7
Se	C	0.593	5.4
Zn	C	51.3	2.3

第五节　日本生物标准物质

表 16-5-1　日本国立公害研究所生物标准物质[3]

元素	T	浓度 mg/kg(★ = mg/L)	误差 %
		NIES-CRM-3 小球藻	
Ca	C	4 900	6.1
Cd	N	0.026	
Co	C	0.87	5.7
Cu	C	3.5	8.6
Fe	C	1 850	5.4
K	C	12 400	4.8
Mg	C	3 300	6.1
Mn	C	69	7.2
P	N	17 000	
Pb	N	0.60	
Sc	N	0.013	
Sr	C	40	7.5
Zn	C	20.5	4.9
		NIES-CRM-7 茶叶	
Al	C	775	2.6
Ba	N	5.7	
Ca	C	3 200	3.8
Cd	C	0.030	10
Co	N	0.12	
Cr	N	0.15	
Cs	N	0.022	
Cu	C	7	4.3
K	C	18 600	3.8
Mg	C	1 530	3.9
Mn	C	700	3.6
Na	C	15.5	9.7
Ni	C	6.5	4.6
P	N	3 700	
Pb	C	0.80	3.7
Sb	N	0.014	
Sc	N	0.011	
Sr	N	3.7	
Zn	C	33	9.1
		NIES-CRM-9 马尾藻	
Ag	C	0.31	6.5
Al	N	215	
As	C	115	7.8
Br	N	270	
Ca	C	13 400	3.7
Cd	C	0.15	13
Cl	N	51 000	
Co	C	0.12	8.3
Cr	N	0.2	
Cs	N	0.04	
Cu	C	4.9	4.1
Fe	C	187	3.2
Hg	N	0.04	
I	N	520	
K	C	61 000	3.3
Mg	C	6 500	4.6
Mn	C	21.2	4.7
Na	C	17 000	4.7
P	N	2 600	
Pb	C	1.35	3.7
Rb	C	24	8.3
S	N	12 000	
Sb	N	0.04	
Sc	N	0.09	
Se	N	0.05	
Sr	C	1 000	3.0
Ti	N	9	
U	N	0.4	

续表

元素	T	浓度 mg/kg(★ = mg/L)	误差 %
V	C	1.0	10
Zn	C	15.6	7.7
NIES-CRM-10A 大米粉			
Al	N	3	
As	N	0.17	
Br	N	0.3	
Ca	C	93	3.2
Cd	C	0.023	13
Cl	N	260	
Co	N	0.02	
Cr	N	0.07	
Cu	C	3.5	8.6
Fe	C	12.7	5.5
Hg	N	0.004	
K	C	2 800	2.9
Mg	C	1 340	6.0
Mn	C	34.7	5.2
Mo	C	0.35	14
Na	C	10.2	2.9
Ni	C	0.19	15
P	C	3 400	2.1
Rb	C	4.5	6.7
Se	N	0.06	
Sr	N	0.3	

元素	T	浓度 mg/kg(★ = mg/L)	误差 %
Zn	C	25.2	3.2
NIES-CRM-10B 大米粉			
Al	N	2	
As	N	0.11	
Br	N	0.5	
Ca	C	78	3.8
Cd	C	0.32	6.3
Cl	N	310	
Co	N	0.02	
Cr	N	0.22	
Cu	C	3.3	6.1
Fe	C	13.4	6.7
Hg	N	0.003	
K	C	2 450	4.1
Mg	C	1 310	4.6
Mn	C	31.5	5.1
Mo	C	0.42	11
Na	C	17.8	2.2
Ni	C	0.39	10
P	C	3 150	1.9
Rb	C	3.3	9.1
Se	N	0.02	
Sr	C	0.3	
Zn	C	22.3	4.0

元素	T	浓度 mg/kg(★ = mg/L)	误差 %
NIES-CRM-10C 大米粉			
Al	N	1.5	
As	N	0.15	
Br	N	0.5	
Ca	C	95	2.1
Cd	C	1.82	3.3
Cl	N	230	
Co	N	0.007	
Cr	N	0.08	
Cu	C	4.1	7.3
Fe	C	11.4	7.0
Hg	N	0.005	
K	C	2 750	3.6
Mg	C	1 250	6.4
Mn	C	40.1	5.0
Mo	C	1.6	6.3
Na	C	14	2.9
Ni	C	0.30	10
P	C	3 350	2.4
Rb	C	5.7	5.3
Se	N	0.07	
Sr	N	0.2	
Zn	C	23.1	3.5

第六节 加拿大等国生物标准物质

表 16-6-1 加拿大国家调查委员会生物标准物质[3]

元素	T	浓度 mg/kg(★ = mg/L)	误差 %
NRCC-DOLT-1 鲨鱼肝			
As	C	10.1	13
Cd	C	4.18	6.7

元素	T	浓度 mg/kg(★ = mg/L)	误差 %
Cl	C	6 880	3.2
Co	C	0.157	23
Cr	C	0.40	17
Cu	C	20.8	5.8

元素	T	浓度 mg/kg(★ = mg/L)	误差 %
Fe	C	712	6.7
Hg	C	0.225	16
甲基 Hg	C	0.080	13
K	C	10 100	9.9

续表

元素	T	浓度 mg/kg(★ = mg/L)	误差 %
Mg	C	1 100	13
Mn	C	8.72	6.1
Na	C	7 260	10
Ni	C	0.26	23
Pb	C	1.36	21
Se	C	7.34	5.7
Zn	C	92.5	2.5
NRCC-DORM-1 鲨鱼肌肉			
As	C	17.7	11
Cd	C	0.086	14
Cl	C	11 300	2.7
Co	C	0.049	28
Cr	C	3.60	11
Cu	C	5.22	6.3
Fe	C	63.6	8.3
Hg	C	0.798	9.3
甲基 Hg	C	0.731	8.2
K	C	15 900	6.3
Mg	C	1 210	10
Mn	C	1.32	19
Na	C	8 000	7.5
Ni	C	1.20	25
Pb	C	0.40	30
Se	C	1.62	7.4
Zn	C	21.3	4.7
NRCC-TORT-1 龙虾肝胰			
As	C	24.6	8.9
Ca	C	8 950	6.4
Cd	C	26.3	8.0
Cl	C	55 800	1.7
Co	C	0.42	12
Cr	C	2.4	25
Cu	C	439	5.0
Fe	C	186	5.9
Hg	C	0.33	18
甲基 Hg	C	0.128	10
K	C	10 410	3.8
Mg	C	2 550	9.8
Mn	C	23.4	4.3
Mo	C	1.5	20
Na	C	36 700	5.4
Ni	C	2.3	13
P	C	8 790	2.3
Pb	C	10.4	19
S	C	12 200	8.2
Se	C	6.88	6.8
Sn	C	0.139	7.9
Sr	C	113	4.4
V	C	1.4	21
Zn	C	177	5.6

表 16-6-2 挪威 Nycomed pharma, Diagnostica 生物标准物质[3]

元素	T	浓度 mg/kg(★ = mg/L)	误差 %
NYCO-105 血清			
Al	N★	0.07	
Ca	N★	130	
Cu	N★	1.3	
Fe	N★	1.4	
Hg	N★	0.001 1	
K	N★	205	
Mg	N★	15	
Na	N★	3 250	
Ni	N★	0.003 2	
Pb	N★	0.002 7	
Se	N★	0.09	
Zn	N★	0.9	
NYCO-108 尿			
Al	N★	0.161	
As	N★	0.2	
Ca	N★	110	
Cd	N★	0.006 2	
Co	N★	0.011	
Cr	N★	0.022	
Cu	N★	0.045	
F	N★	3.8	
Fe	N★	0.072	
Hg	N★	0.051	
K	N★	1 740	
Mg	N★	120	
Mn	N★	0.02	
Na	N★	2 640	
Ni	N★	0.04	
Pb	N★	0.088	
Se	N★	0.049	
Tl	N★	0.01	
Zn	N★	0.64	
NYCO-112 血清			
Al	N★	0.07	
Ca	N★	94	
Cu	N★	1.1	
Fe	N★	1.3	
K	N★	170	

续表

元素	T	浓度 mg/kg(★=mg/L)	误差 %
Mg	N★	13.9	
Na	N★	2 940	
P	N★	82	
S	N★	950	
Se	N★	0.09	
Zn	N★	0.8	
NYCO-904 全血			
Cd	N★	0.005 6	
Hg	N★	0.004	
Pb	N★	0.062	
NYCO-905 全血			
Cd	N★	0.012 4	
Hg	N★	0.01	
Pb	N★	0.374	
NYCO-906 全血			
Cd	N★	0.019	
Hg	N★	0.014	
Pb	N★	0.788	

表 16-6-3 芬兰农业研究中心生物标准物质[3]

元素	T	浓度 mg/kg(★=mg/L)	误差 %
ARC/CL-AM 猪肉			
Ca	C	150	6.7
Cd	C	0.022	18.6
Cu	C	2.68	10.4
Fe	C	52.8	10.4
Hg	C	0.022	13.6
Mg	C	1 010	3.9
Mn	C	0.30	8.0
Mo	C	0.034	47.1
Pb	C	0.089	14.8
Se	C	0.394	7.9
Zn	C	104	2.9
ARC/CL-MP 奶粉			
Ca	C	13 000	2.2
Cd	N	<2	
Cu	C	0.59	25.4
Fe	C	4.54	18.9
Hg	N	<1	
Mg	C	1 230	2.4
Mn	C	0.44	22.7
Mo	C	0.49	6.1
Pb	C	0.017	23.5
Se	C	0.082	9.8
Zn	C	41.7	2.6
ARC/CL-PP 土豆粉			
Ca	C	90	66.7
Cd	C	0.035	5.7
Cu	C	3.9	4.6
Fe	C	22	9.1
Mg	C	750	2.1
Mn	C	8.1	3.7
Mo	C	0.21	23.8
Ni	C	0.193	22.3
Pb	C	0.026	11.5
Se	N	<0.005	
Zn	C	9.0	3.3
ARC/CL-TD 全饮食			
Ca	C	2 860	4.3
Cd	C	0.021	14.3
Cu	C	3.18	5.9
Fe	C	30.4	2.9
Hg	C	0.006 6	54.5
K	C	9 420	3.2
Mg	C	785	3.2
Mn	C	12.9	4.5
Mo	C	0.262	13.4
Na	C	7 870	7.2
Ni	C	0.271	14.0
Pb	C	0.043	18.6
Se	C	0.181	9.4
Zn	C	28.9	4.5
ARC/CL-WF 小麦粉			
Ca	C	210	23.8
Cd	C	0.039	10.3
Cu	C	2.48	12.5
Fe	C	51	11.8
Hg	N	<1	
Mg	C	570	3.5
Mn	C	13.0	2.3
Mo	C	0.26	7.7
Ni	C	0.12	25.8
Pb	C	0.018	33.3
Se	C	0.059	15.3
Zn	C	14.6	4.5

表 16-6-4 其他机构生物标准物质[3]

元素	T	浓度 mg/kg(★ = mg/L)	误差 %
Bowen 甘蓝			
Ag	N	0.33	
Al	N	39.9	25
As	N	0.131	34
Au	N	0.002 05	33
B	C	49	13
Ba	N	4.86	16
Br	C	24.9	9.9
C	N	448 000	6.8
Ca	C	41 060	5.4
Cd	N	0.889	28
Ce	N	0.210	
Cl	C	3 560	12
Co	C	0.063 2	17
Cr	N	0.369	27
Cs	C	0.076 3	7.7
Cu	C	4.89	13
Eu	N	0.006 65	
F	C	5.87	17
Fe	C	119.3	12
Ga	N	0.026 7	8.1
H	N	56 800	
Hf	N	0.013	
Hg	C	0.171	16
I	N	0.137	
In	N	0.000 62	3.2
K	C	24 370	6
La	C	0.086 4	15
Li	N	1.56	
Lu	N	0.02	
Mg	C	1 605	11
Mn	N	14.82	11
Mo	C	2.27	16
N	C	42 790	3.4
Na	C	2 366	12
Ni	N	0.895	15
O	N	397 000	
P	C	4 480	3.6
Pb	N	2.49	23
Rb	C	53.4	10
Ru	N	0.004 5	
S	C	15 660	14
Sb	N	0.068 5	21
Sc	N	0.009 48	
Se	N	0.134	15
Si	N	249	29
Sm	N	0.067	
Sn	N	0.221	
Sr	N	75.7	39
Th	N	0.010 4	9.8
U	N	0.011 7	23
V	C	0.386	15
W	N	0.060 6	11
Zn	C	32.29	8.5
CZIM-LIVER 牛肝			
Ag	N	0.29	
As	N	0.11	
Br	N	8.6	19
Ca	N	168	
Cd	C	0.48	6.3
Cl	N	2 870	
Co	N	0.37	8.1
Cr	N	0.044	
Cs	N	0.047	
Cu	C	26.3	6.1
Fe	N	495	5.7
Hg	C	0.37	5.4
K	N	12 800	4.7
La	N	0.07	
Mg	N	650	
Mn	C	7.6	6.6
Mo	N	3.5	17
Na	N	2 185	18
Pb	C	0.71	11
Rb	N	16.0	16
S	N	7 734	
Sb	N	0.033	
Se	C	0.325	4.3
Sn	N	0.53	
Sr	N	0.83	
V	N	0.26	
Zn	C	162	3.7
EPA-FISH 鱼			
As	C	2.43	32
Cd	C	0.16	50
Cr	C	0.58	65
Cu	C	2.21	29
Hg	C	2.52	25
Ni	C	0.54	51
Pb	C	0.26	69
Se	C	0.37	51
Zn	C	43.6	9.4
GHENT-SERUM 人血清			
Al	C	0.020 2	14
As	C	0.019 6	20
Br	C	48.8	7.8
Cd	C	0.002 0	20
Co	C	0.003 6	16
Cr	C	0.000 76	13
Cs	C	0.010	23
Cu	C	11.1	3.6
Fe	C	25.9	5.8

续表

元素	T	浓度 mg/kg(★=mg/L)	误差 %	元素	T	浓度 mg/kg(★=mg/L)	误差 %	元素	T	浓度 mg/kg(★=mg/L)	误差 %
Mn	C	0.007 7	3.9	Cd	C	0.095	12	Na	C	266	4.5
Mo	C	0.007 5	10	Cl	N	152		Ni	C	3.17	12
Rb	C	1.85	17	Co	C	0.135	5.9	P	N	184	
Se	C	1.05	4.8	Cr	C	4.77	8.0	Pb	C	7.2	9.7
Zn	C	9.6	4.2	Cu	C	23	6.1	S	N	46 900	
SHINR-HH				Fe	C	71.2	9.3	Sb	N	0.21	
人发				Hg	C	2.16	9.7	Sc	N	0.002 87	
Ag	N	0.35		I	N	0.875		Se	C	0.58	8.6
Al	C	13.3	17	K	N	11.8		Sr	C	4.19	3.3
As	C	0.59	11	La	N	0.014		V	N	0.069	
Ba	N	5.41		Mg	C	75	8.0	Zn	C	189	4.2
Br	N	0.602		Mn	C	2.94	6.8				
Ca	C	790	9.1	Mo	N	0.58					

注:在文献[5]中,列有近些年来其它生物标准物质数据。

参 考 文 献

[1] 国家技术监督局,(1995),中华人民共和国标准物质目录.
[2] 蔡载熙、贺继武、李红等主编,(1995),生命元素与药物应用研究,中国科学技术出版社,北京,124~126.
[3] Toro E Cortes, Parr R M, Clements S A, (1990), IAEA/RL/128(Rev.1), IAEA, Vienna, Austria.
[4] Analytical Quality Control Services AQCS Programme, (1994~1995), IAEA, Vienna Austria.
[5] 吴炳辅、王顺荣,(1996),生命科学中的微量元素(第2版),王夔主编,中国计量出版社,北京,1003~1013.

附　　录

国际单位制(SI)的词头

表示的因数	词头名称	词头符号	表示的因数	词头名称	词头符号
10^{24}	尧[它]	Y(yotta)	10^{-1}	分	d(deci)
10^{21}	泽[它]	Z(zetta)	10^{-2}	厘	c(centi)
10^{18}	艾[可萨]	E(exa)	10^{-3}	毫	m(milli)
10^{15}	拍[它]	P(peta)	10^{-6}	微	μ(micro)
10^{12}	太[拉]	T(tera)	10^{-9}	纳[诺]	n(nano)
10^{9}	吉[咖]	G(giga)	10^{-12}	皮[可]	p(pico)
10^{6}	兆	M(mega)	10^{-15}	飞[母托]	f(femto)
10^{3}	千	k(kilo)	10^{-18}	阿[托]	a(atto)
10^{2}	百	h(hecto)	10^{-21}	仄[普托]	z(zepto)
10^{1}	十	da(deca)	10^{-24}	幺[科托]	y(yocto)

一些非推荐单位、导出单位与SI单位的换算

物理量	换　算　单　位
长度	$1\,\mathring{A}=10^{-10}$m，　1in = 2.54×10^{-2}m
质量	1(市)斤 = 0.5kg，　1(市)两 = 50g，　1b(磅) = 0.454kg，　1oz(盎司) = 28.3×10^{-3}kg
压力	1atm = 760mmHg = 1.013×10^{5}Pa，　1mmHg = 1Torr = 133.3Pa 1bar = 10^{5}Pa，　1Pa = $1\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$
温度	$\frac{T}{\text{K}}=\frac{t}{℃}+273.15$ $\frac{F}{\text{F}}=\frac{9}{5}\frac{T}{\text{K}}-459.67=\frac{9}{5}\frac{t}{℃}+32$
能量	1cal = 4.184J，　1eV = 1.602×10^{-19}J，　1erg = 10^{-7}J
电量	1esu(静电单位库仑) = 3.335×10^{-10}C
	R(气体常数) = $1.986\text{cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}=0.08206\text{dm}^{-3}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ $=8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}=8.314\text{kPa}\cdot\text{dm}^{3}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
其它	1eV/粒子相当于 $96.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，　$1\text{C}\cdot\text{m}^{-1}=12.0\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 1D(Debye) = $3.336\times10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$

中科院植物所图书馆
S0011895

99. 12. 10.
科技书店
72.00
0018274
99. 12. 10.

27047 58.1741
126

生命科学中的微量元素分析与数据手册

1998年

借者单位	借者姓名	借出日期	还书日期

58.1741
126

注 意

1 借书到期请即送还，
2 请勿在书上批改圈点，
折角。
3 借去图书如有污损遗失
等情形须照章赔偿。

27047

京卡 0701